ÖSTERREICHISCHE AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN
MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE

UNIVERSITY OF HAWAII
LIBRARY
APR 3 '51

MONATSHEFTE FÜR CHEMIE

UND VERWANDTE TEILE ANDERER WISSENSCHAFTEN

HERAUSGEGEBEN VON
L. EBERT G. F. HÜTTIG F. WESSELY

SCHRIFTLEITUNG
F. GALINOVSKY

82. BAND, 1. HEFT
MIT 38 TEXTABBILDUNGEN
(AUSGEGEBEN AM 15. FEBRUAR 1951)

WIEN
SPRINGER-VERLAG
1951

Mh. Chem.

Die Österreichische Akademie der Wissenschaften
Mathematisch-Naturwissenschaftliche Klasse
Sitzungstage:
22. II., 8. III., 12. u. 26. IV., 10. V., 7. u. 21. VI. 1951

Monatshefte für Chemie

1. Die Zeitschrift erscheint in einzelnen Heften, am 15. jeden Monats gerader Zahl; die während eines Jahres erschienenen Hefte bilden einen Band. Der Preis eines Heftes richtet sich nach Umfang und Herstellungskosten. Für das Ausland gelten Auslandspreise.

2. Als Beiträge kommen nur Originalarbeiten bis zu höchstens 20 Druckseiten in Betracht. Jeder Arbeit soll eine kurze Zusammenfassung (bis zu 10 Zeilen) beigefügt sein. Das Institut, aus dem die Arbeit stammt, oder die Adresse des Verfassers muß genannt sein. Polemische Arbeiten werden nur aufgenommen, insoweit sie tatsächliche Richtigstellungen enthalten.

3. Der Text soll so kurz als nur möglich gefaßt sein; Figuren, Tabellen sind auf das Äußerste zu beschränken, chemische und mathematische Formeln sind möglichst raum- und zeilensparend zu gestalten. Den Titel bitten wir von vorneherein in der in den Mh. üblichen Form, Zitate nach dem Muster: Mh. Chem. **80**, 233 (1949) zu schreiben. Zweckmäßige Verwendung von Kleindruck, besonders für experimentelle Teile, gute Textierung von Figuren und Tabellen hilft Raum sparen.

4. Alle Manuskripte sind an den Schriftleiter Pd. Dr. *F. Galinovsky*, Wien IX, Währingerstraße 38 (A 11-5-14 und A 11-5-15) zu senden, der den Tag des Posteinganges bestätigt. Die Herausgeber prüfen die Einsendungen und entscheiden über die Aufnahme. Die Drucklegung erfolgt in der Reihenfolge des Einlaufs, insoweit die Korrekturen pünktlich erledigt werden (s. Ziff. 7).

5. Kurze Mitteilungen (bis zu 3 Druckseiten), die als solche zu bezeichnen und die stets in doppelter Ausfertigung einzureichen sind, werden, sofern ihr Inhalt ein besonders rasches Erscheinen rechtfertigt, außerhalb der normalen Reihenfolge in das jeweils nächste Heft aufgenommen. Für Prüfung und Aufnahme gilt sonst Ziff. 4.

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Inhaltsverzeichnis

82. Band / 1. Heft

Seite

Dischendorfer, O. und **H. Hinterbauer.** Über das 4′,5′,4″,5″-Tetraphenyl-(difurano-3,′2′: 1,2; 3″.2″: 5,6-naphthalin) und seinen Abbau 1

Bretschneider, H. und **W. Klötzer.** Über einige Derivate der p-Aminosalicylsäure (PAS) 13

Michl, H. Eine vereinfachte Elektrophoreseeinrichtung für runde Küvetten 23

Treiber, E., J. Schurz und **H. Koren.** Beitrag zur Frage der Eichung von Flüssigkeitskondensatoren für DK-Messungen. (Zugleich IV. Mitt. zur Berechnung der Molpolarisation.) 32

Abel, E. Über den Mechanismus der Oxydation durch Sauerstoff 39

Abel, E. Über Polymerisierbarkeit durch Sauerstoff 44

Müller, H. und **E. Broda.** Der *Szilard-Chalmers*-Effekt an den Sauerstoffsäuren des Arsens 48

Treiber, E. Über die Bildungsbedingungen einiger Xanthogenate und die Lichtabsorption der Xanthogenatgruppe 53

Ebert, L., H. Tschamler und **F. Kohler.** Dampfdrucke binärer flüssiger Mischungen I. (Stark positive Systeme.) 63

Schmid, H., A. Maschka und **E. Eipeltauer.** Photometrische Bestimmung der Äthylnitrolsäure 79

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Über das 4′,5′,4″,5″-Tetraphenyl-(difurano-3′,2′:1,2; 3″,2″:5,6-naphthalin) und seinen Abbau.

Von

O. Dischendorfer und **H. Hinterbauer**[1].

Aus dem Institut für organische Chemie und organisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule Graz.

(Eingelangt am 8. Juli 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 26. Okt. 1950.)

O. Dischendorfer und Mitarbeiter[2] haben die Kondensationen von Benzoin mit 1,3-, 2,3- und 1,4-Dioxy-naphthalin studiert und die entstandenen Substanzen abgebaut und abgewandelt. In der vorliegenden Arbeit ist ein Gleiches mit 2,6-Dioxy-naphthalin geschehen.

Das benötigte 2,6-Dioxy-naphthalin wurde aus *Schäffer*-Salz mittels der Kalischmelze erhalten. Dabei ist die Einhaltung einiger im experimentellen Teile angegebener Bedingungen wichtig.

Die Kondensation von einem Mol 2,6-Dioxy-naphthalin und von zwei Molen Benzoin erfolgt im Beisein von Borsäureanhydrid bei 240° im Laufe von 25 bis 30 Min. Die Aufarbeitung des so erhaltenen Rohproduktes gibt das farblose 4′,5′,4″,5″-Tetraphenyl-(difurano-3′,2′ : 1,2; 3″,2″ : 5,6-naphthalin) $C_{38}H_{24}O_2$ (I) in einer Ausbeute von 31% d. Th.

Interessant ist, daß sich neben diesem Körper I stets ein zweiter isomerer Körper vom Schmp. 253° bildet, der beim Einengen der Chlorbenzolmutterlaugen anfällt. Es ist anzunehmen, daß es sich hier um das 4′,5′,4″,5″-Tetraphenyl-(difurano-3′,2′ : 1,2; 2″,3″ : 6,7-naphthalin) (IIa) oder aber um ein 4′,5′,4″,5″-Tetraphenyl-(difurano-3′,2′ : 2,3; 2″,3″ : 6,7-naphthalin) (IIb) handelt. Die erste Formel erscheint uns bei weitem wahrscheinlicher. Die geringen Ausbeuten (zirka 2% d. Th.) verhinderten die strukturelle Aufklärung durch Abbau.

---

[1] Dissertation Graz. Technische Hochschule.

[2] *O. D.*, Mh. Chem. **74**, 287 (1943). — *O. D., K. Lercher* und *J. Marek*, ibid. **80**, 343, 400 (1949). — *O. D., K. Hennefeld* und *F. Hrska*, ibid. **81**, 725 (1950).

Die Oxydation von I gibt je nach der angewandten Menge an Chromtrioxyd zwei verschiedene Körper.

Bei Anwendung von *vier* Atomen Sauerstoff auf ein Molekül von I erhält man durch Aufsprengung beider Furanringe das farblose 2,6-Dibenzoyloxy-1,5-dibenzoyl-naphthalin $C_{38}H_{24}O_6$ (III). Wegen der Schwerlöslichkeit von I in Eisessig mußten wir in Suspension arbeiten, wobei das Oxydans recht langsam und gleichmäßig zugegeben werden muß, um Überoxydationen des jeweils gelösten Anteiles zu vermeiden. Das erhaltene Dibenzoat (III) läßt sich in einem Gemisch von alkohol. Kali und Pyridin sehr leicht verseifen. Damit das Alkali das entstehende 2,6-Dioxy-1,5-dibenzoyl-naphthalin $C_{24}H_{16}O_4$ (IV) nicht zersetzt, muß das Gemisch rasch in viel Wasser gegossen und IV mit Kohlendioxyd gefällt werden. Es läßt sich dann leicht in zitronengelben Kristallen gewinnen. Das 2,6-Dioxy-1,5-dibenzoyl-naphthalin wird erstmalig im Jahre 1926 in einer Patentschrift erwähnt[3]. Seine Darstellung[4] erfolgte durch Kochen von 2,6-Dibenzoyloxy-naphthalin mit wasserfreiem Aluminiumchlorid in Tetrachloräthan (*Fries*sche Verschiebung). Eine andere Methode zur Darstellung von IV stammt von *H. E. Fierz-David* und *G. Jaccard*[5]. Sie gehen vom 2,6-Dimethoxy-naphthalin aus, das mit Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff umgesetzt wird. Diese Methoden haben den Vorteil, daß die alkaliempfindliche Verbindung in einem sauren Medium entsteht. Wie aber durch Vergleich festgestellt wurde, liefert trotzdem der oxydative Abbau unseres Kondensationsproduktes (I) mit nachfolgender Verseifung sofort ein bedeutend reineres Produkt.

Durch Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumacetat auf eine Lösung von IV entsteht ein Dioxim (V). Wird V in Eisessiglösung mit etwas Schwefelsäure behandelt, so fällt rasch das 3′,3″-Diphenyl-(diisoxazolo-4′,5′ : 1,2; 4″,5″ : 5,6-naphthalin) in farblosen Kristallen aus.

Die Methylierung von IV mittels Dimethylsulfat lieferte das fast farblose 2,6-Dimethoxy-1,5-dibenzoyl-naphthalin (VII).

IV gibt beim Sieden seiner Lösung in Essigsäureanhydrid unter Zusatz von Natriumacetat das 2,6-Diacetoxy-1,5-dibenzoyl-naphthalin (VIII), das schon *L. Fieser* und *W. C. Lothrop*[6] zur Reinigung ihres Rohproduktes von IV benützt haben. Erhitzt man IV mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat im Einschlußrohr auf 250°, so geht die Reaktion über

---

[3] I. G. Farbenindustrie A. G., Frankfurt a. M., E. P. 249147 (Chem. Zbl. **1926 II**, 654).

[4] I. G. Farbenindustrie A. G., Frankfurt a. M., E. P. 248791 (Chem. Zbl. **1927 II**, 336, 1087).

[5] Helv. chim. Acta **11**, 1042 (1928).

[6] J. Amer. chem. Soc. **57**, 1459 (1935).

das zuerst gebildete Diacetat hinaus. Es entsteht unter Abspaltung von zwei weiteren Molekülen Wasser und unter Bildung von zwei neuen Laktonringen das hellgelbe Dilakton der 2,6-Dioxy-naphthalin-dizimtsäure-(1,5) (IX). Derselbe Körper IX kann auch durch Erhitzen des Diacetats (VIII) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat im Einschlußrohr erhalten werden.

Gibt man zu einer Suspension von IV in trockenem Benzol Bleisuperoxyd, so entsteht über eine vorübergehende Dunkelgrünfärbung (Chinhydronbildung) hinweg eine dunkelrote Lösung von 1,5-Dibenzoyl-2,6-naphthochinon (X), das leicht in ziegelroten Nädelchen gewonnen werden kann. Die Verbindung zeigt die den vollständig chinoid gebauten Chinonen (Benzochinon und Amphinaphthochinon) eigentümliche starke Oxydationswirkung, die sie unterscheidet von denjenigen Chinonen (o- und p-Naphthochinon, Phenanthrenchinon und Anthrachinon), bei denen eine oder gar zwei Äthylenbindungen des chinoiden Ringes gleichzeitig aromatischen Ringen angehören. X wurde durch Hydroxylamin in saurer, alkalischer und neutraler Lösung sofort reduziert, ebenso durch p-Nitro-phenyl-hydrazin sowie schon in der Kälte durch SO_2 und verdünnte Jodwasserstoffsäure. Eine Darstellung von Oximen und Phenylhydrazonen gelang uns daher nicht. Die Isolierung einer chinhydronartigen Verbindung aus X und IV gelang uns nicht. Beim Vermischen der Komponenten trat wohl eine vorübergehende starke Farbvertiefung nach Dunkelgrün auf, doch war diese nur kurze Zeit beständig. Analoge Erscheinungen konnten nach *P. Pfeiffer*[7] schon bei verschiedenen Verbindungen der Chinonreihe festgestellt werden. Das von *R. Willstätter* und *J. Parnas*[8] dargestellte Amphinaphthochinon ist gegen Wasser und Alkohol sowie gegen Säuren und Alkalien sehr empfindlich. Es läßt sich aber in trockenem Zustande und unter Luftabschluß einige Zeit unverändert aufbewahren. Viel beständiger ist das von denselben Autoren beschriebene[9] 1,5-Dichlor-2,6-naphthochinon. Hier sind die beiden reaktionsfähigen α-Stellungen 1 und 5 blockiert. Die Bildung von Polynaphthalinderivaten bleibt aus. Eben dieselbe relative Beständigkeit zeigt nun unser neues Derivat des Amphinaphthochinons.

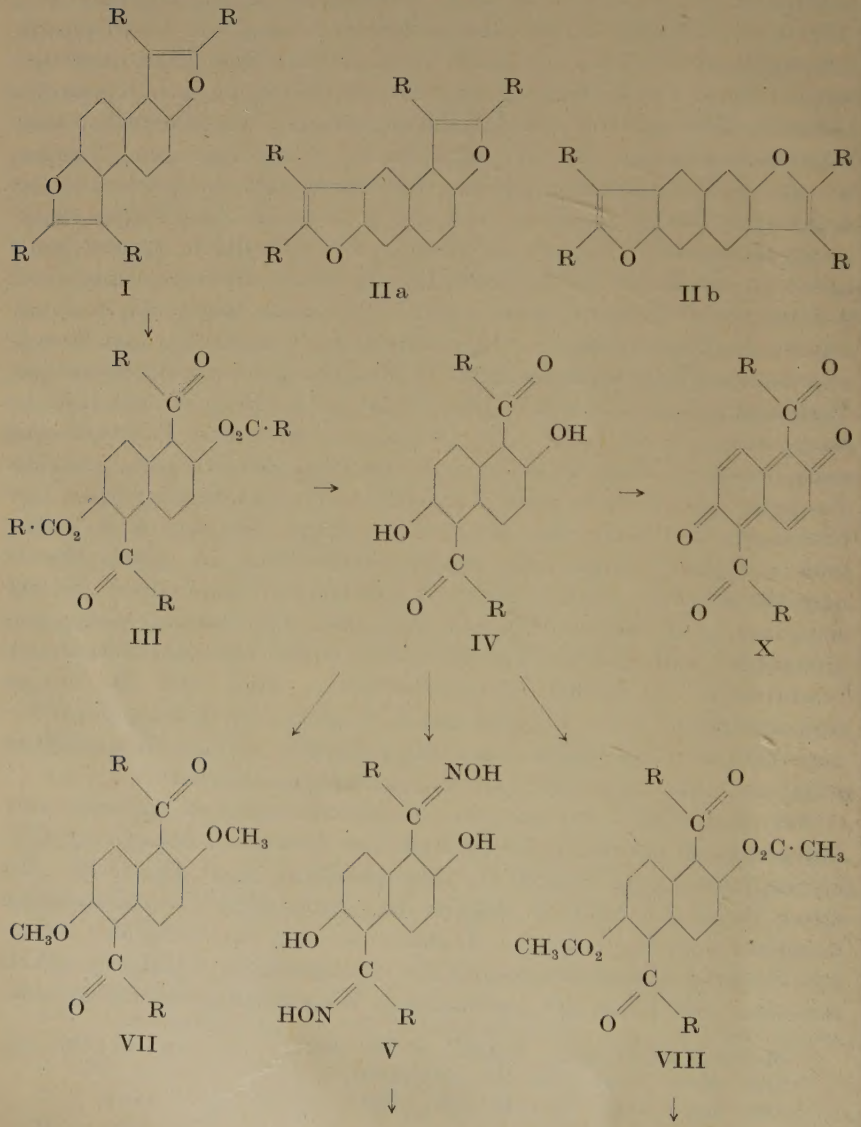
Oxydiert man I nur mit *zwei* Sauerstoffatomen, so entsteht unter Aufsprengung nur eines Furanringes das farblose 6-Benzoyloxy-4′,5′-diphenyl-5-benzoyl-(furano-3′,2′: 1,2-naphthalin) $C_{38}H_{24}O_4$ (XI). Bei dieser Oxydation muß die Zugabe des Chromtrioxyds zur Suspension besonders sorgfältig erfolgen. XI läßt sich leicht zum hellgelben 6-Oxy-4′,5′-diphenyl-5-benzoyl-(furano-3′,2′ : 1,2-naphthalin) $C_{31}H_{20}O_3$ (XII) verseifen. Das daraus auf gewöhnlichem Wege erhaltene 6-Acetoxy-4′,5′-

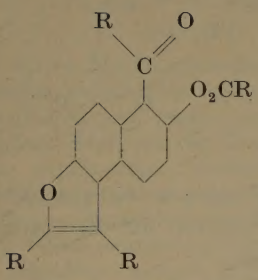
[7] Molekülverbindungen, 2. Aufl., S. 268. 1927.
[8] Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 1406 (1907).
[9] Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 3971 (1907).

diphenyl-5-benzoyl-(furano-3′,2′ : 1,2-naphthalin) $C_{33}H_{22}O_4$ (XIII) läßt sich durch Erhitzen auf 230 bis 250° mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat im Einschlußrohr leicht unter Abspaltung von einem Molekül Wasser in das Lakton der 2-Oxy-4′,5′-diphenyl-(furano-3′,2′ : 5,6-naphtha-

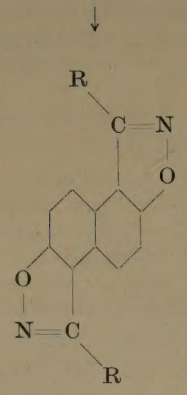
Formelübersicht.

(R = C_6H_5.)

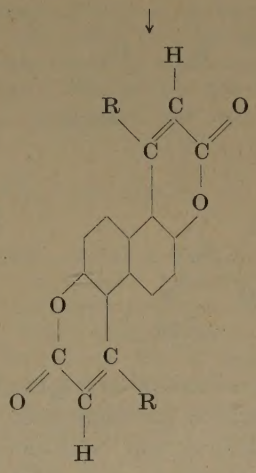




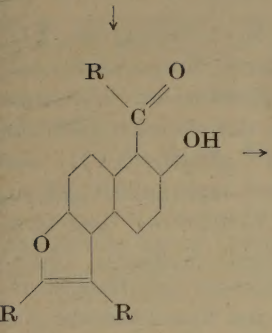
XI (aus I)



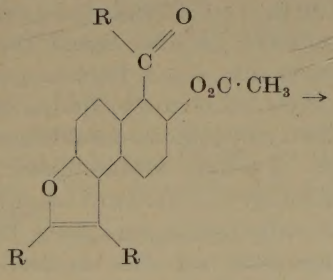
VI



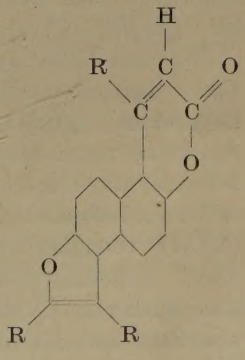
IX



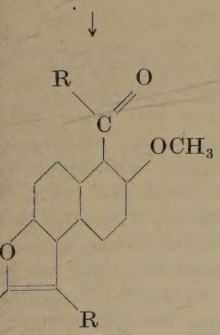
XII



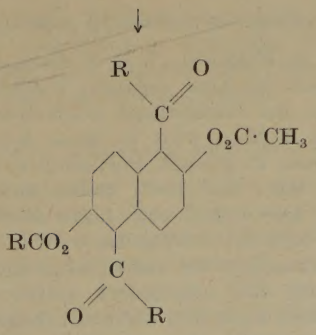
XIII



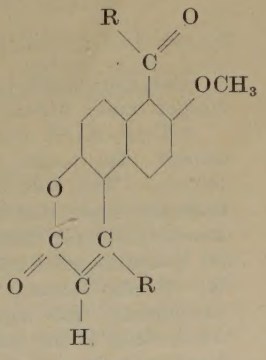
XIV



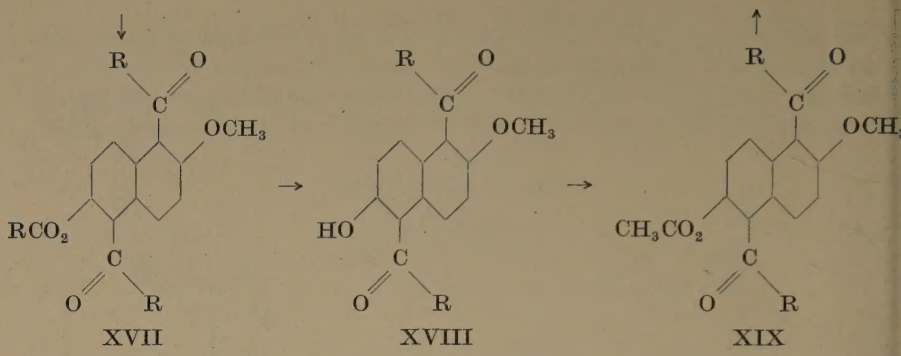
XVI



XV



XX



XVII XVIII XIX

lin)-zimtsäure-(1) $C_{33}H_{20}O_3$ (XIV) überführen. Der gleiche Körper (XIV) läßt sich natürlich auch direkt aus XII durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf 240° darstellen.

Oxydiert man XIII durch Chromtrioxyd (2 Atome Sauerstoff), so wird der Furanring aufgesprengt und man erhält einen gemischten Ester, das fast farblose 2-Acetoxy-6-benzoyloxy-1,5-dibenzoyl-naphthalin $C_{33}H_{22}O_6$ (XV).

Zu einer Reihe weiterer Substanzen führte die Methylierung von XII. Das hellgelbe 6-Methoxy-4′,5′-diphenyl-5-benzoyl-(furano-3′,2′ : 1,2-naphthalin) $C_{32}H_{22}O_2$ (XVI) gibt bei seiner Oxydation mit 2 Atomen Sauerstoff unter Aufsprengung seines Furanringes das schwach gelbliche 2-Benzoyloxy-6-methoxy-1,5-dibenzoyl-naphthalin $C_{32}H_{22}O_5$ (XVII), das sich zum hellgelben 2-Oxy-6-methoxy-1,5-dibenzoyl-naphthalin $C_{25}H_{18}O_4$ (XVIII) verseifen läßt. Aus dem Acetate dieser Verbindung, dem farblosen 2-Acetoxy-6-methoxy-1,5-dibenzoyl-naphthalin $C_{27}H_{20}O_5$ (XIX) oder auch aus XVIII selbst erhält man beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf 230 bis 250° im Einschlußrohr das Lakton der 2-Oxy-6-methoxy-5-benzoyl-naphthalin-zimtsäure-(1) $C_{27}H_{18}O_4$ (XX).

Experimenteller Teil.

Darstellung des 2,6-Dioxy-naphthalins.

Die Vorschrift von *R. Willstätter* und *J. Parnas*[8] soll im folgenden, in einigen nicht unwichtigen Punkten ergänzt, wiedergegeben werden:

3 Teile KOH werden im Nickeltiegel geschmolzen und auf etwa 320° erhitzt. Im Laufe von 20 Min. wird in diese Schmelze unter ständigem Rühren 1 Teil *Schäffer*-Salz in kleinen Portionen eingetragen. Anschließend erwärmt man durch 5 Min. auf 350°, wobei sich die Schmelze dunkel schokoladebraun färbt. Die Beachtung dieses Farbtones ist wichtig. Die im Vakuumexsikkator abgekühlte Schmelze wird in 20 Teilen Wasser gelöst. Die dunkle Lösung fluoresziert bei richtig durchgeführter Schmelze stark blauviolett. Sie wird mit HCl angesäuert, wobei SO_2 in Freiheit gesetzt wird. Man kocht nunmehr kurz auf, setzt zur Entfernung von Harz etwas Tierkohle zu und filtriert heiß. Aus der klaren Lösung kristallisiert über

Nacht das 2,6-Dioxy-naphthalin aus. Zu seiner Reinigung wird es am besten aus einem Schwertkolben und unter Durchleiten von etwas CO_2 bei 190° im Vak. sublimiert. Das 2,6-Dioxy-naphthalin kristallisiert in vollkommen farblosen perlmutterartig glänzenden Blättchen, deren Schmp. bei 215 bis 216° liegt. Frisch dargestelltes *Schäffer*-Salz gibt im übrigen viel bessere Ausbeuten als längere Zeit gelagertes.

4′,5′,4″,5″-Tetraphenyl-(difurano-3′,2′ : 1,2; 3″,2″ : 5,6-naphthalin $C_{38}H_{24}O_2$ (I).

3,16 g 2,6-Dioxy-naphthalin (0,02 Mole) und 8,48 g Benzoin (0,04 Mole) werden unter ständigem Rühren in einem im Graphitbade befindlichen Bechergläschen rasch zusammengeschmolzen und auf 200° gebracht. Man beginnt nun mit der Zugabe von insgesamt 0,6 g frisch dargestellten und fein gepulverten Borsäureanhydrids in kleinen Portionen. Die Schmelze schäumt bei jedesmaliger Zugabe auf und verfärbt sich schließlich von Dunkelgelb nach dunkelbraun. Die Reaktion ist beendet, sobald bei weiterer Zugabe von Borsäureanhydrid kein Aufschäumen auftritt und die Schmelze teilweise zu erstarren beginnt. Die Gesamtdauer der Reaktion beträgt 25 bis 30 Min. Die Schmelze ist nach dem Erkalten braungelb und kristallin. Sie wird, mit Wasser bedeckt, einige Stdn. stehengelassen, dann erhitzt und mit Wasser durchgeknetet. Durch mehrmalige Wiederholung dieses Vorganges wird die Borsäure möglichst vollständig aus der Schmelze herausgelöst. Man saugt ab, trocknet bei 105° und zieht die fein zerriebene Schmelze 2mal in der Kälte und 2mal in der Wärme mit je 50 ccm Methylalkohol aus. Das erhaltene Rohprodukt (5,2 g) wird 2mal aus je 50 ccm Chlorbenzol umkristallisiert. Man erhält so 3,1 g (31% d. Th.) an farblosen Nadeln, die bei 303° schmelzen.

$C_{38}H_{24}O_2$. Ber. C 89,08, H 4,70. Gef. C 88,86, H 4,82.

Nädelchen auch aus Nitrobenzol, Pyridin, Essigsäureanhydrid sowie aus sehr viel Eisessig; unlösl. in k. konz. H_2SO_4, l. lösl. mit rotbrauner Farbe auf Zusatz von 1 Tropfen HNO_3. Die Lösungen zeigen mehr oder minder starke violette Fluoreszenz.

Durch Einengen der Chlorbenzolmutterlaugen von I und fraktionierte Kristallisation der ausgefallenen Substanz erhält man einen zu I isomeren Körper, der aus Essigsäureanhydrid in hellgelben Nädelchen vom Schmp. 253° kristallisiert. Die Ausbeute an Reinprodukt beträgt ungefähr 2% d. Th.

$C_{38}H_{24}O_2$. Ber. C 89,08, H 4,70. Gef. C 89,59, H 4,82.

Nadeln aus wenig Pyridin, Essigsäureanhydrid, Nitrobenzol, Chlorbenzol, Amylalkohol sowie aus viel Eisessig, Essigester und Ligroin; in k. konz. H_2SO_4 allmählich lösl. mit bläul., später roter Farbe, auf Zusatz einer Spur Salpetersäure entsteht eine gelbbraune Lösung.

2,6-Dibenzoyloxy-1,5-dibenzoyl-naphthalin $C_{38}H_{24}O_6$ (III).

1 g von I wird fein gepulvert und in 300 ccm gegen CrO_3 beständigen siedenden Eisessigs suspendiert. Dazu läßt man im Laufe von 2 Stdn. aus einem dem Rückflußkühler aufgesetzten Tropftrichter eine Lösung von 0,6 g CrO_3 (entsprechend 4 Atomen Sauerstoff und einem Überschuß von 10%) in Eisessig gleichmäßig zutropfen. Bei richtig geleiteter Oxydation ist die Lösung am Schlusse der Operation dunkelgrün und klar und gibt beim Abkühlen keine Ausscheidung. Der Eisessig wird bis auf 20 ccm ab-

destilliert. Es scheiden sich schwach gelbliche Blättchen ab, die aus Eisessig umkristallisiert werden. Schmp. 216°. Ausbeute 84% d. Th.

$C_{38}H_{24}O_6$. Ber. C 79,22, H 4,18. Gef. C 78,93, H 4,36.

Blättchen auch aus Essigsäureanhydrid und $C_5H_{11}OH$ sowie aus verd. Aceton und Pyridin. K. konz. H_2SO_4 löst allmählich mit roter Farbe, heiße alkohol. NaOH löst ebenfalls mit roter Farbe.

2,6-Dioxy-1,5-dibenzoyl-naphthalin $C_{24}H_{16}O_4$ (IV).

1 g von III wird in 5 ccm siedendem Pyridin gelöst und mit einer Lösung von 0,4 g KOH in 10 ccm Alkohol und 5 ccm Wasser versetzt. Die blutrote Lösung wird 3 Min. gekocht und in 300 ccm Wasser gegossen. Beim Einleiten von CO_2 in diese Lösung bilden sich alsbald gelbliche Flocken, die filtriert, gewaschen, getrocknet und aus Eisessig umkristallisiert werden. Die kleinen, zitronengelben, stark glänzenden Prismen schmelzen bei 275° mit roter Farbe.

$C_{24}H_{16}O_4$. Ber. C 78,30, H 4,38. Gef. C 78,47, H 4,57.

Prismen auch aus Amylalkohol, Nadeln aus wenig C_6H_5Cl und $C_6H_5NO_2$. K. konz. H_2SO_4 löst mit roter Farbe, die auf Zusatz von HNO_3 braungrün wird. 8%ige wäßr. NaOH löst blutrot, beim Abkühlen scheiden sich hochrote Blättchen (ein Natriumsalz) aus. Die alkohol. Lösung färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid grün.

Dioxim des 2,6-Dioxy-1,5-dibenzoyl-naphthalins $C_{28}H_{18}O_4N_2$ (V).

Zu einer Suspension von 0,2 g von IV in 20 ccm siedendem reinstem Methylalkohol gibt man eine Lösung von 0,3 g $NH_2OH \cdot HCl$ und 0,6 g Natriumacetat in wenig Wasser und erhitzt 5 Stdn. zum Sieden. Die nunmehr klare hellgelbe Lösung wird stark eingeengt, wobei der größte Teil von V auskristallisiert. Aus der Mutterlauge erhält man mit Wasser noch eine kleine Menge des Dioxims. Die hellgelben Nädelchen lagern sich zu kompakten Gebilden zusammen. Sie färben sich ab 208° dunkler, werden allmählich u. Zers. rotbraun und schmelzen bei zirka 243° zu einer dunkelroten Schmelze zusammen.

$C_{24}H_{18}O_4N_2$. Ber. N 7,04. Gef. N 6,90.

Kristalle auch aus wenig Eisessig oder Amylalkohol sowie aus verd. Aceton und Pyridin. K. konz. H_2SO_4 löst leicht mit gelbroter Farbe, die bei längerem Stehen in Graubraun übergeht.

3′,3″-Diphenyl-(diisoxazolo-4′,5′ : 1,2; 4″,5″ : 5,6-naphthalin) $C_{24}H_{14}N_2O_2$ (VI).

0,15 g von V werden in 5 ccm siedendem Eisessig gelöst und mit 1 Tropfen konz. H_2SO_4 versetzt. Aus der nunmehr dunkelgelben Lösung fallen schon nach 3 Min. Kristalle aus, die aus Pyridin umkristallisiert wurden. Sie sind rein weiß und schmelzen bei 334 bis 335°.

$C_{24}H_{14}N_2O_2$. Ber. C 79,54, H 3,89, N 7,73.

Gef. C 79,90, H 3,92, N 7,86.

Kristalle auch aus Nitrobenzol, Chlorbenzol sowie aus viel Essigsäureanhydrid; l. lösl. mit intensiv blauer Fluoreszenz in k. konz. H_2SO_4; auf

Zusatz einer Spur Salpetersäure wird die Lösung hellgelb und fluoresziert grün.

2,6-Dimethoxy-1,5-dibenzoyl-naphthalin $C_{26}H_{20}O_4$ (VII).

Man löst IV in einem geräumigen Kolben in frisch destilliertem siedendem Dimethylsulfat auf und versetzt die Lösung tropfenweise mit 50%iger wäßr. NaOH. Es findet sofort eine sehr lebhafte Reaktion statt. Das gebildete Dimethoxyprodukt (VII) fällt in schwach gelblichen Kristallen aus. Aus Eisessig erhält man fast farblose, lanzettförmige Kristalle, die bei 259° schmelzen.

$C_{26}H_{20}O_4$. Ber. C 78,78, H 5,09. Gef. C 78,47, H 5,11.

VII kristallisiert auch aus Amylalkohol, Essigsäureanhydrid und $CHCl_3$ sowie aus verd. Aceton in Tafeln mit rhombischem Umriß. K. konz. H_2SO_4 löst leicht mit roter Farbe.

2,6-Diacetoxy-1,5-dibenzoyl-naphthalin $C_{28}H_{20}O_6$ (VIII).

0,2 g von IV und 0,15 g wasserfreies Natriumacetat werden in 6 ccm Essigsäureanhydrid zum Sieden erhitzt, wobei die erst gelbe Lösungsfarbe rasch verschwindet. Aus Alkohol erhält man farblose rechteckige Platten, die bei 225° schmelzen.

$C_{28}H_{20}O_6$. Ber. C 74,33, H 4,45. Gef. C 74,64, H 4,34.

Täfelchen mit rhombischem Umriß aus Eisessig, Essigester sowie aus verd. Aceton und Pyridin, kleine Prismen aus Amylalkohol oder wenig Essigsäureanhydrid. K. konz. H_2SO_4 löst leicht mit roter Farbe. Wäßrige Lauge greift bei langem Kochen allmählich an.

Dilakton der 2,6-Dioxy-naphthalin-dizimtsäure-(1,5) $C_{28}H_{16}O_4$ (IX).

0,2 g von IV, 0,2 g wasserfreies Natriumacetat und 0,6 ccm Essigsäureanhydrid werden durch 2 Stdn. im Einschlußrohr auf 250° erhitzt. Das dunkelbraune Rohprodukt wird mehrmals mit Wasser ausgekocht, getrocknet und aus Nitrobenzol umkristallisiert. Die hellgelben Kriställchen schmelzen, wenn man bei 350° mit der zugeschmolzenen Kapillare in den Block einfährt, nach kurzem Sintern unter Dunkelfärbung und starker Gasentwicklung bei 365°.

$C_{28}H_{16}O_4$. Ber. C 80,76, H 3,87. Gef. C 80,75, H 3,96.

Nädelchen auch aus Dimethylanilin, Chinolin sowie aus viel Pyridin, Chlorbenzol und Essigsäureanhydrid. Alkohol. NaOH löst bei längerem Kochen mit grünlichgelber Farbe.

1,5-Dibenzoyl-2,6-naphthochinon $C_{24}H_{14}O_4$ (X).

60 ccm über Natrium getrocknetes Benzol werden auf dem Wasserbade mit 15 PbO_2 zum Sieden erhitzt. Dazu gibt man auf einmal 0,5 g reines, fein gepulvertes 2,6-Dioxy-1,5-dibenzoyl-naphthalin, schüttelt gut durch, kocht noch 1 bis 2 Min. und saugt die dunkelrote Lösung rasch durch ein Nutschenfilter hindurch, um die Adsorption von X am Bleidioxyd zu verhindern. Anschließend filtriert man die rote Lösung 2mal durch ein gewöhnliches Filter, um mitgerissene PbO_2-Teilchen zu entfernen.

Nach kurzer Zeit fällt eine kleine Menge von X aus. Um die Fällung zu

vervollständigen, versetzt man die Lösung tropfenweise mit Ligroin. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade wird der erst flockige Niederschlag fein kristallinisch und setzt sich am Boden ab. X kristallisiert aus Benzol in kurzen prismatischen ziegelroten Stäbchen, die teilweise zu traubenförmigen Aggregaten zusammengelagert sind und nach geringer Sinterung (212°) bei 225° zu einer dunkelroten Flüssigkeit zusammenschmelzen. Ausbeute 60% d. Th.

$C_{24}H_{14}O_4$. Ber. C 78,68, H 3,85. Gef. C 79,00, H 3,98.

Blättchen aus einem Gemisch von $CHCl_3$ und Petroläther. Die aus Eisessig und Essigsäureanhydrid herauskommenden, schönen roten Prismen beginnen schon bei 195° zu sintern und zersetzen sich etwas höher zu einer dunkelroten Flüssigkeit. Bei längerem Kochen mit 8%iger wäßr. NaOH geht der Körper langsam mit roter Farbe in Lösung. K. konz. H_2SO_4 löst leicht mit roter Farbe.

6-Benzoyloxy-4',5'-diphenyl-5-benzoyl-(furano-3',2' : 1,2-naphthalin) $C_{38}H_{24}O_4$ (XI).

0,5 g von I werden fein gepulvert und in 300 ccm siedendem, gegen CrO_3 beständigem Eisessig suspendiert. Dazu läßt man eine Lösung von 0,15 g CrO_3 in Eisessig im Laufe von 2 Stdn. zutropfen. Wenn die Oxydation richtig durchgeführt wurde, tritt nunmehr beim Abkühlen der Lösung keine Ausscheidung ein. Man engt auf 20 ccm ein. Die rechteckigen Blättchen sind farblos und schmelzen bei 209°. Ausbeute nahezu quantitativ.

$C_{38}H_{24}O_4$. Ber. C 83,81, H 4,44. Gef. C 84,07, H 4,93.

Aus Ligroin und Amylalkohol und aus viel A. erhält man Prismen, aus verd. Aceton und Pyridin flache Stäbchen. In heißer alkohol. NaOH geht die Substanz allmählich in Lösung. K. konz. H_2SO_4 löst nicht.

6-Oxy-4',5'-diphenyl-5-benzoyl-(furano-3',2' : 1,2-naphthalin) $C_{31}H_{20}O_3$ (XII).

1 g von XI wird in 3 ccm heißem Pyridin gelöst und mit einer Lösung von 0,5 g KOH in 10 ccm Alkohol und 5 ccm Wasser versetzt. Nach weiteren 3 Min. Kochens gießt man in 300 ccm Wasser und fällt das Verseifungsprodukt mit CO_2. Aus Eisessig kleine gelbe Blättchen mit rhombischem Umriß, die bei 194° schmelzen.

$C_{31}H_{20}O_3$. Ber. C 84,52, H 4,58. Gef. C 84,95, H 4,70.

Hellgelbe flache Prismen aus Ligroin, Amylalkohol sowie aus verd. Aceton. Wäßr. heiße NaOH färbt die Teilchen braunrot. K. konz. H_2SO_4 löst allmählich mit rotbrauner Farbe.

6-Acetoxy-4',5'-diphenyl-5-benzoyl-(furano-3',2' : 1,2-naphthalin) $C_{33}H_{22}O_4$ (XIII).

0,2 g von XII werden mit 0,15 g Natriumacetat und 3 ccm Essigsäureanhydrid 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Aus Alkohol erhält man prismatische Säulen, die bei 175° schmelzen.

$C_{33}H_{22}O_4$. Ber. C 82,14, H 4,60. Gef. C 82,59, H 4,82.

Lange Prismen aus Ligroin und Amylalkohol, gebogene Stäbchen aus verd. Aceton und Pyridin. Unlösl. in k. konz. H_2SO_4.

Lakton der 2-Oxy-4′,5′-diphenyl-(furano-3′,2′ : 5,6-naphthalin)-zimtsäure-(1) $C_{33}H_{20}O_3$ (XIV).

0,1 g von XII werden mit 0,3 g frisch entwässertem Natriumacetat und 0,3 ccm Essigsäureanhydrid in einem Einschlußrohr 2 Stdn. auf 220 bis 250° erhitzt. Die dunkelbraune Masse wird mit Wasser ausgekocht, getrocknet und bei 250° und 0,8 mm Hg destilliert. Durch Umkristallisieren des Destillats aus Alkohol erhält man hellgelbe Nädelchen vom Schmp. 224°.

$C_{33}H_{20}O_3$. Ber. C 85,33, H 4,34. Gef. C 84,81, H 4,34.

Gelbe lange Nadeln aus Eisessig, Essigsäureanhydrid, Amylalkohol sowie aus verd. Aceton und Pyridin. Die Lösungen fluoreszieren mehr oder weniger stark grün. K. konz. H_2SO_4 löst mit roter, alsbald braun werdender Farbe. Dieselbe Substanz erhält man selbstverständlich auch aus XIII bei gleicher Behandlung und Aufarbeitung.

2-Acetoxy-6-benzoyloxy-1,5-dibenzoyl-naphthalin $C_{33}H_{22}O_6$ (XV).

0,2 g von XIII werden in 8 ccm oxydationsbeständigem Eisessig gelöst und im Laufe von 10 Min. mit 0,06 g CrO_3, gelöst in Eisessig, versetzt. Durch Eingießen in Wasser, Filtrieren des Niederschlages und 2maliges Umkristallisieren aus Alkohol und Eisessig erhält man fast farblose sechsseitige Prismen vom Schmp. 172°. Ausbeute 0,15 g (70% d. Th.).

$C_{33}H_{22}O_6$. Ber. C 77,03, H 4,31. Gef. C 76,89, H 4,35.

Prismen aus Amylalkohol sowie aus verd. Aceton oder Pyridin; l. lösl. in Benzol, $CHCl_3$, sehr wenig lösl. in Ä., Ligroin und CS_2. Alkohol. NaOH und k. konz. H_2SO_4 lösen schnell mit gelbroter Farbe.

6-Methoxy-4′,5′-diphenyl-5-benzoyl-(furano-3′,2′ : 1,2-naphthalin) $C_{32}H_{22}O_2$ (XVI).

0,2 g von XII werden in 10 ccm frisch destilliertem siedendem Dimethylsulfat aufgelöst und tropfenweise mit 50%iger wäßr. NaOH solange versetzt, als noch Reaktion stattfindet. Man verdünnt mit viel Wasser und säuert mit Essigsäure an. Der Niederschlag wird filtriert, gewaschen, getrocknet und aus Eisessig umkristallisiert. Die hellgelben prismatischen Stäbchen schmelzen nach Sinterung (203°) bei 207,5°.

$C_{32}H_{22}O_2$. Ber. C 87,64, H 5,06. Gef. C 87,18, H 4,99.

Stäbchen auch aus Essigsäureanhydrid, Amylalkohol sowie aus verd. Aceton und Pyridin; l. lösl. in $CHCl_3$, Benzol und Essigester; schw. lösl. in Ä., Ligroin und CS_2. K. konz. H_2SO_4 löst mit dunkelroter Farbe.

2-Benzoyloxy-6-methoxy-1,5-dibenzoyl-naphthalin $C_{32}H_{22}O_5$ (XVII).

0,4 g von XVI werden in 20 ccm oxydationsbeständigem siedendem Eisessig gelöst und im Laufe von 10 Min. mit 0,1 g CrO_3 versetzt. Die dunkelgrüne Lösung engt man kräftig ein. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Eisessig erhält man farblose Prismen, die bei 149 bis 150° schmelzen.

$C_{32}H_{22}O_5$. Ber. C 78,99, H 4,56. Gef. C 78,63, H 4,66.

Prismen aus A., Ligroin und Amylalkohol; rechteckige Täfelchen aus verd. Aceton; l. lösl. in Ä., Benzol, $CHCl_3$, CS_2 und Pyridin. Heiße alkohol. Lauge löst allmählich mit gelber Farbe, wobei sich ein feiner Niederschlag

neu bildet. K. konz. H_2SO_4 löst mit intensiv roter Farbe, die auf Zusatz einer Spur Salpetersäure in Hellgelb umschlägt.

2-Oxy-6-methoxy-1,5-dibenzoyl-naphthalin $C_{25}H_{18}O_4$ (XVIII).

0,3 g von XVII werden in 5 ccm siedendem Alkohol suspendiert und mit einer Lösung von 0,1 g KOH in 5 ccm Alkohol 3 Min. lang zum Sieden erhitzt. Die dunkelrote Lösung wird in viel Wasser gegossen und die entstandene Fällung durch Einleiten von CO_2 vervollständigt. Aus Alkohol erhält man hellgelbe Nädelchen, die bei 138° schmelzen.

$C_{25}H_{18}O_4$. Ber. C 78,52, H 4,75. Gef. C 78,36, H 4,76.

Blättchen von rhombischem Umriß aus verd. Aceton und Eisessig. K. konz. H_2SO_4 löst l. mit roter Farbe. Die alkohol. Lösung wird auf Zusatz von 1 Tropfen Eisenchloridlösung moosgrün.

2-Acetoxy-6-methoxy-1,5-dibenzoyl-naphthalin $C_{27}H_{20}O_5$ (XIX).

0,2 g von XVIII werden mit 5 ccm Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat 30 Min. zum Sieden erhitzt. Aus Alkohol erhält man farblose rechteckige Blättchen mit dem Schmp. 196,5°.

$C_{27}H_{20}O_5$. Ber. C 76,40, H 4,75. Gef. C 76,54, H 4,93.

Rechteckige Blättchen aus Eisessig und Amylalkohol sowie aus verd. Aceton und Pyridin; l. lösl. in Ä., Benzol, $CHCl_3$ und CS_2; schw. lösl. in Ligroin. K. konz. H_2SO_4 löst leicht mit gelbroter Farbe.

Lakton der 2-Oxy-6-methoxy-5-benzoyl-naphthalin-zimtsäure-(1) $C_{27}H_{18}O_4$ (XX).

0,1 g von XVIII werden mit 0,4 g wasserfreiem Natriumacetat und 0,5 ccm Essigsäureanhydrid 2 Stdn. lang im Einschlußrohr auf 220 bis 250° erhitzt. Das dunkelbraune Reaktionsprodukt wird mit Wasser gründlich ausgekocht und bei 260 bis 270° und bei 0,4 mm Hg destilliert. Aus Eisessig erhält man hellgelbe Nadeln, die bei 210,5° schmelzen.

$C_{27}H_{18}O_4$. Ber. C 79,79, H 4,46. Gef. C 79,63, H 4,57.

Täfelchen von rhombischem Umriß aus Amylalkohol sowie aus viel A.; Nädelchen aus verd. Aceton und Pyridin; l. lösl. in Benzol und $CHCl_3$; sehr schw. lösl. in Ä. und Ligroin. K. konz. H_2SO_4 löst leicht mit gelbroter Farbe, die auf Zusatz einer Spur HNO_3 in braunrot übergeht.

Über einige Derivate der p-Aminosalicylsäure (PAS)[1].

Von

H. Bretschneider und W. Klötzer.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck.

(Eingelangt am 12. Juli 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 26. Okt. 1950.)

Die aufsehenerregenden experimentellen Beobachtungen *J. Lehmanns*[2] über die in vitro Wirksamkeit der p-Aminosalicylsäure (PAS) (I) auf Tuberkelbazillen, an die sich bemerkenswert günstige klinische Beobachtungen[3] schlossen, forderten zu einer intensiven Bearbeitung dieser Verbindung heraus, welche durch Arbeiten von *Erlenmeyer*[4], *Wessely*[5] und *J. Sheehan*[6] leicht zugänglich gemacht wurde. Ohne vollständig sein zu wollen, sei bezüglich der Umformungsarbeiten an der PAS auf Mitteilungen von *Hurni*[7], *Spring*[8] und *Benedikt*[9] verwiesen, aus welchen weitere Literaturstellen zugänglich sind. Sämtliche obgenannten Arbeiten haben Umformungen am unveränderten Skelett der PAS oder Synthesen von Stellungsisomeren zum wesentlichen Inhalt. Gegenstand dieser Mitteilung hingegen sind durch Homologisierung der PAS hervorgehende Derivate, in welchen das p-Stickstoffatom durch ein C-Atom vom Kern getrennt ist, im einfachsten Fall die 4-Aminomethylsalicylsäure (III), dem Übergang Prontalbin-Marfanil entsprechend. Diese Verbindung (III) wurde kürzlich aus ähnlichen Erwägungen von *R. Kuhn* und Mitarbeitern[10] dargestellt (dort PAMSA genannt) und bezüglich ihres antibakteriellen (keine Hemmwirkung durch p-Amino-

[1] Vgl. kurze Mittlg., Mh. Chem. **81**, 781 (1950).
[2] *J. Lehmann*, Lancet **250**, 14 (1946).
[3] *Vallentin*, Svenska Läkartindningen **43**, 2047 (1946).
[4] *H. Erlenmeyer* und Mitarbeiter, Helv. chim. Acta **31**, 988 (1948).
[5] *F. Wessely*, *K. Benedikt* und *H. Benger*, Mh. Chem. **79**, 185 (1948).
[6] *J. Sheehan* und Mitarbeiter, J. Amer. chem. Soc. **70**, 1665 (1948).
[7] *H. Hurni* und *R. Hirt*, Helv. chim. Acta **32**, 378 (1949).
[8] *F. S. Spring* und Mitarbeiter, J. chem. Soc. London **1949**, 1498.
[9] *K. Benedikt* und *H. Eibl*, Mh. Chem. **81**, 419 (1950).
[10] *R. Kuhn* und Mitarbeiter, Ber. dtsch. chem. Ges. **83**, 304 (1950).

benzoesäure im Gegensatz zu PAS) und biochemischen Verhaltens (gegenüber Redukton, mit welchem PAS ein gegenüber PABA instabiles Kondensationsprodukt liefert im Gegensatz zu III) genau charakterisiert. Das Wachstum der bei *R. Kuhn* untersuchten *aviären* Tuberkelbazillen in Nährlösung nach *Dubos* wurde durch (I) und (III) etwa gleich stark total gehemmt. Wir stellten[11] (III) auf fast gleiche Weise wie die oben genannten Autoren her. Aus (I) wurde über die Diazoniumverbindung[5] die Nitrilosalicylsäure (II) dargestellt, deren Existenz als nicht isoliertes Zwischenprodukt von *Wessely*[12] kurz erwähnt wurde. Nach präparativer Ausarbeitung der nur unter genau einzuhaltenden Bedingungen zugänglichen Verbindung (II) (Ausbeute zirka 20%) wurde diese an Platinoxyd in Egan.-Eg. hydriert und darauf das nicht näher charakterisierte Acetylderivat salzsauer zum schwach sauer reagierenden, leicht löslichen Chlorhydrat der 4-(ω-Aminomethyl)-salicylsäure (III) verseift. Von dieser Verbindung aus wurden nun verschiedene Abwandlungen der Aminogruppe angestrebt, von welchen aus Analogiegründen eine antibakterielle Wirksamkeit erhofft wurde. Umsatz von (III) mit S-Methylisothioharnstoffchlorid in ammoniakal. Lösung führte in guter Ausbeute zur 4-(ω-Guanidinomethyl)-salicylsäure (IV), einer in Wasser sehr schwer löslichen Verbindung. Leicht löslich ist hingegen das Hydrochlorid ihres Methylesters (IVa), das unter normalen Veresterungsbedingungen erhalten wurde. Als weitere eventuell chemotherapeutisch wirksame Gruppierung wurde die Amidinogruppierung angestrebt und dazu die Verbindung (II) in Dioxanlösung in das entsprechende Iminoätherchlorhydrat (V) übergeführt, welches durch Umsatz mit alkohol. Ammoniak die ebenfalls in Wasser sehr schwer lösliche 4-(Amidino)-salicylsäure (VI) lieferte. Als leicht lösliches Derivat wurde wiederum das entsprechende Methylesterchlorhydrat (VIa) hergestellt. Schließlich wurde als heterocyclische Abwandlung die Kondensation des Methylesterchlorhydrats (VIa) mit Acetessigester und überschüssigem Natriummethylat in alkohol. Lösung durchgeführt. Das resultierende 2′-Oxy-4′-methyl-6′-(3-oxy-4-carbomethoxyphenyl)-pyrimidin (VII) wurde durch alkalische Verseifung in die in Bicarbonat leicht lösliche Carbonsäure (VIIa) übergeführt. Die Rückverwandlung von (VIIa) in den Ester (VII) (mit methanol. HCl) sowie die Einwirkung von Diazomethan verliefen normal und stützten die angenommene Konstitution. Mit Diazomethan entstand ein Dimethylderivat (Methoxylbestimmung), in welchem Carboxyl und heterocyclisches Hydroxyl als methyliert angenommen werden (VIIb). Diese Annahme stützt sich auf Befunde über die schwere Methylierbarkeit des Phenolhydroxyls der Salicylsäure[13] und der 4-Aminosalicylsäure[9],

[11] Vgl. Dissertation *W. Klötzer*, Innsbruck, Jänner 1950.
[12] *F. Wessely* und Mitarbeiter, Mh. Chem. **80**, 201 (1949).
[13] *J. Herzig*, Mh. Chem. **24**, 889 (1903).

die beide mit Diazomethan nur das Methylesterderivat ergaben. Für die direkte Umwandlung der Carbonsäure (VI) in (VIIa) konnten keine Versuchsbedingungen ausfindig gemacht werden.

Anhangsweise seien noch Beobachtungen an einem aus Glucose und 4-Aminosalicylsäure (I) in Methanol erhaltenem Kondensationsprodukt erwähnt, dem auf Grund seiner Bildungsweise und großen Labilität vermutlich die Konstitution einer N-Glucosido-4-aminosalicylsäure (VIII) zukommt. Für die Reinigung der farblosen, gut kristallisierten Verbindung, welche keinen deutlichen Schmelz- oder Zersetzungspunkt aufweist, konnte kein geeignetes Kristallisationsmittel gefunden werden, so daß auch die Elementaranalyse keine völlig befriedigenden Werte ergab. Bei längerem Lagern treten auch bei trockener Substanz Zersetzungserscheinungen (Verfärbung) ein, die noch viel deutlicher in der Lösung des mit Hilfe von Bicarbonat leicht darstellbaren Natriumsalzes sich zeigen. So ist aus solchen Lösungen nur nach kurzem Stehen durch Essigsäure das Ausgangsmaterial fällbar. Warme verdünnte Salzsäure scheidet aus frischen und alten Lösungen 4-Aminosalicylsäure ab. Die Unbeständigkeit der Lösung des Natriumsalzes zeigt sich auch an einer starken Veränderung des spez. Drehwertes. Ein d-Glucose entsprechender Endwert konnte infolge Dunkelfärbung nicht beobachtet werden. Desgleichen konnte auch in solchen Lösungen keine für einen freien Zucker charakteristische o-Dinitrobenzol-Farbreaktion erhalten werden.

Daß den dargestellten Verbindungen eine chemotherapeutische Bedeutung zukommt, ist nach den in vitro-Prüfungen (siehe unten) auf tuberkulostatische Aktivität nicht sehr wahrscheinlich. Immerhin könnte, wie aus anderen Fällen bekannt, eine in vivo-Prüfung noch eine Revision der Beurteilung erbringen.

Wir verdanken der wissenschaftlichen Abteilung der Firma *Hoffmann-La Roche* A. G., Basel, folgende Mitteilung über die tuberkulostatische Aktivität der dargestellten Präparate:

Die PAS-Derivate wurden in fallenden Konzentrationen flüssigen *Dubos*-Nährmedien zugesetzt. Anschließend wurden die Nährböden mit Tuberkelbazillen vom Typus humanus oder vom Typus bovinus beimpft und die Kulturen 14 Tage bis 3 Wochen bei 37° bebrütet. In der nachstehenden Tabelle 1 sind die absoluten tuberkulostatischen Titer, das heißt die höchsten Präparatverdünnungen angegeben, welche das Wachstum der Impfkeime eben noch vollständig zu unterbinden vermochten. Darüber hinaus entfalteten die Präparate, soweit sie überhaupt wirksam waren, in der Regel noch einen relativen tuberkulostatischen Effekt, der sich in einer partiellen Wachstumshemmung bzw. Wachstumsverzögerung anzeigte.

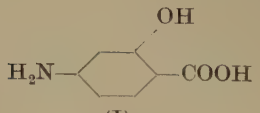
(VIIa) erwies sich als unwirksam, (VIa) zeigte nur ganz geringe antituberkulöse Aktivität. Die übrigen Präparate sind im Vergleich zur PAS und Streptomycin schwache Tuberkulostatika; immerhin ist zu erwähnen, daß die Präparate (III) und (VIII) eine deutliche initiale Wachstumshemmung bewirken, die aber mit zunehmender Bebrütungs-

Tabelle 1. Absolute tuberkulostatische Wirkung gegenüber Tuberkelbazillen vom

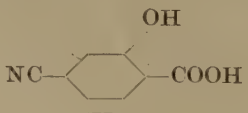
Präparat	Typus humanus H 37 rv	Typus bovinus B 3618
PAS (I) = 4-Aminosalicylsäure	1 : 1800000	1 : 5000
(III) = 4-(ω-Aminomethyl)-salicylsäure-chlorhydrat	1 : 10000	1 : 5000
(IVa) = Methylesterhydrochlorid der 4-(ω-guanidinomethyl)-salicylsäure	1 : 1000	1 : 1000
(VIa) = Methylesterhydrochlorid der 4-(Amidino)-salicylsäure	1 : 1000[14]	1 : 500 unwirksam
(VIIa) = 2′-Oxy-4′-methyl-6′-(3-oxy-4-carboxyphenyl)-pyrimidin	1 : 500 unwirksam	1 : 500 unwirksam
(VIII) = N-Glucosido-4-aminosalicylsäure	1 : 2000	1 : 2000

dauer sukzessive aufgehoben wird, so daß relativ niedrige, absolut tuberkulostatische Titer resultieren.

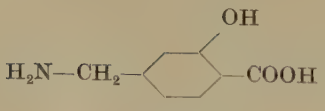
Formelübersicht.



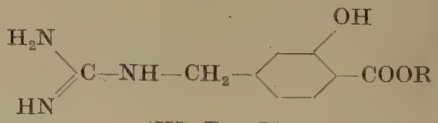
(I)



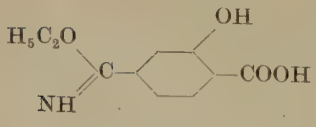
(II)



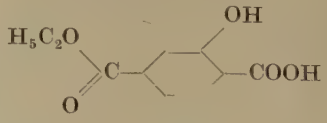
(III)



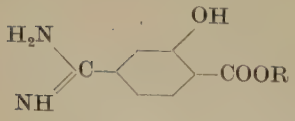
(IV) R = H
(IVa) R = CH_3

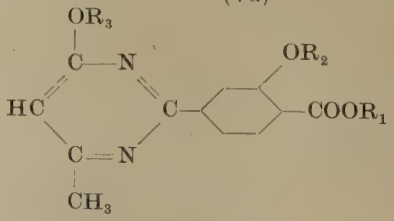


(V)



(Va)

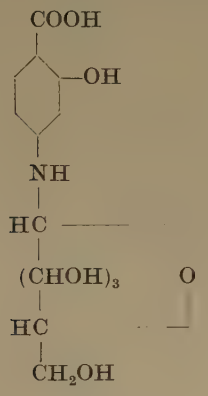




[14] Inkonstant.

(VI) $R = H$
(VI a) $R = CH_3$

(VII) $R_1 = CH_3$, $R_2 = R_3 = H$
(VII a) $R_1 = R_2 = R_3 = H$
(VII b) $R_1 = R_3 = CH_3$, $R_2 = H$



(VIII)

Experimenteller Teil.

(Versuche: Dr. *W. Klötzer*.)

4-(Nitrilo)-salicylsäure (II).

Da unsere Versuchsanordnung nicht unerheblich von der kürzlich in der Literatur[10] beschriebenen Darstellung abweicht und eine etwas höhere Ausbeute ergibt, sei sie hier mitgeteilt:

Die aus 11,48 g (0,075 Mol) PAS (I) und 5 g NaOH in 150 ccm Wasser bei 20° hergestellte Na-Salzlösung wurde mit einer Lösung von 5,5 g $NaNO_2$ in 80 ccm Wasser versetzt und möglichst tief gekühlt. Diese Lösung wird unter Rühren während 10 bis 15 Min. (bei größeren Ansätzen 20 Min.) in eine auf — 15° abgekühlte HCl (62 ccm konz. HCl + 225 ccm Wasser) direkt eingetropft (Gelbfärbung). Eine geringe Stickstoffentwicklung ist bereits bemerkbar. Die Kupfercyanürlösung wurde nach Org. Synth. I (1947), S. 170 und 514 bereitet. (31,2 g $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ und 8,12 g NaCl in 100 ccm Wasser, 6,62 g $NaHSO_3$ und 4,37 g NaOH in 50 ccm Wasser. Isoliertes Chlorür in 50 ccm Wasser suspendiert und mit 16,3 g NaCN in 25 ccm Wasser versetzt.) Zu der so bereiteten, auf — 5° gekühlten und mit 150 ccm Äther überschichteten Kupfercyanürlösung wird unter starkem Rühren die kühl gehaltene Diazolösung innerhalb 5 bis 10 Min. zufließen gelassen (starke Gasentwicklung, die gegen Ende der Zugabe nachläßt).

Darauf wird von einem schlecht filtrierbaren Niederschlag möglichst abdekantiert. Die dunkle Ätherlösung wird von der wäßr. Lösung abgetrennt und die wäßr., kongosaure Lösung noch 2mal mit je 40 ccm Äther ausgeschüttelt. Der Rückstand der vereinigten Ätherlösungen wird in etwa 100 bis 150 ccm siedendem Wasser gelöst und unter Zusatz von etwas Tierkohle einige Min. gekocht und durch einen Heißwassertrichter filtriert. Das Produkt scheidet sich in weißen verfilzten Nadeln ab (ungefähr 1,2 g).

Dann wird der oben erwähnte, schlecht filtrierbare Niederschlag mit

etwa 100 bis 150 ccm Wasser aufgekocht, etwas Tierkohle hinzugefügt und rasch durch einen Heißwassertrichter filtriert. Es kristallisieren 1,5 g Substanz. Die beiden Produkte (1,2 g und 1,5 g) werden vereinigt und nochmals aus 200 ccm Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Ausbeute: 2,4 g = 19%, Schmp. 227 bis 229° u. Zers. Dieses Produkt gelangte zur Analyse.

$C_8H_5O_3N$ (163,12). Ber. C 58,91, H 3,09, N 8,59.

Gef. C 58,92, H 3,33, N 8,61.

Ein im Hochvak. (100 bis 120° Luftbadtemp.) sublimiertes Präparat zeigte den von *R. Kuhn*[10] angegebenen, etwas höheren Zersp. von 233°.

4-(ω-Aminomethyl)-salicylsäure-chlorhydrat (III).

8,16 g (0,05 Mol) Nitril (II) werden in 100 ccm Acetanhydrid und 70 ccm Eisessig (beide frisch destilliert) unter leichtem Erwärmen gelöst. Dann wird unter Zugabe von 0,2 g Platinoxyd bei Zimmertemp. unter 4 atü hydriert (Zeit ungefähr 20 Stdn.). Das Katalysatorfiltrat wird bei 80° Badtemp. im Vak. verdampft. Der zurückbleibende Sirup zeigt keine Eisenchloridreaktion (vermutlich O-, N-Acetylierung). Er wird mit 60 ccm halbkonz. HCl 75 Min. am Rückfluß gekocht. Beim Abkühlen scheiden sich gelbbraune Kristalle aus (Kältemischung). Durch Umlösen der trockenen Substanz aus Alkohol-Äther erhält man reinweiße Kristalle vom Zersp. 255 bis 260°. Durch Einengen der salzsauren Mutterlauge läßt sich ein weiterer Anteil isolieren. Ausbeute 6,1 g = 60%. Zersp. 255 bis 260°. Die Verbindung ist in Wasser mit ganz schwach saurer Reaktion leicht löslich.

$C_8H_{10}O_3NCl$ (203,6). Ber. C 47,19, H 4,95, Cl 17,04.

Gef. C 47,05, H 5,12, Cl 17,05.

4-(ω-Guanidinomethyl)-salicylsäure (IV).

0,6092 g (0,003 Mol) 4-(ω-Aminomethyl)-salicylsäurehydrochlorid (III) werden in 10 ccm konz. Ammoniak gelöst und mit einer Lösung von 0,876 g 0,006 Mol) S-Methylisothioharnstoff-hydrochlorid in 4 ccm konz. Ammoniak bei 20° versetzt. Nach 48stünd. Stehen wird das bald nach Beginn erscheinende Kristallisat abgesogen und mit verd. Ammoniak gewaschen. Durch Umkristallisieren aus siedendem Wasser (zirka 20fache Menge) erhält man die freie Aminosäure analysenrein. Lange Nadeln vom Zersp. 294°. Ausbeute: 0,6 g = 82% d. Th.

Die in kaltem Wasser schwer lösliche Substanz zeigt in konz. heißer Lösung stark violette Eisenchloridreaktion. In organ. Lösungsmitteln ist die freie Aminosäure praktisch unlöslich, desgleichen in schwachen Alkalien (Natriumbikarbonat, Ammoniak). Eher ist sie in n/10 HCl löslich, leicht in starker Säure und Ätzalkalien. In 5%iger Kalziumchlorid- und Magnesiumchloridlösung lassen sich 0,2%ige Lösungen bereiten.

$C_9H_{11}O_3N_3$ (209). Ber. C 51,70, H 5,30, N 20,10.

Gef. C 51,63, H 5,13, N 20,11.

Das Chlorhydrat der Aminosäure kann durch Versetzen der konz. Suspension in Wasser mit konz. HCl dargestellt werden. Man beobachtet vorübergehende Lösung, auf weiteren Säurezusatz tritt Abscheidung des Hydrochlorids ein. Nach dem Trocknen und Umlösen aus Methanol-Äther schmilzt die Substanz bei 225 bis 230° u. Zers.

$C_9H_{12}O_3N_3Cl$ (245,7). Ber. C 44,00, H 4,92, N 17,11, Cl 14,43.
Gef. C 44,13, H 5,03, N 16,99, Cl 14,09.

Das Hydrochlorid ist in Wasser sehr schwer löslich. Beim Versuch, es aus heißem Wasser umzukristallisieren, erhält man unter Freiwerden von HCl (stark kongosaure Reaktion der Mutterlauge) die halogenfreie, oben beschriebene Aminosäure.

Methylesterhydrochlorid (IVa).

0,8 g 4-(ω-Guanidinomethyl)-salicylsäure (IV) werden mit 20 ccm abs. Methanol versetzt und mit trock. HCl gesättigt. Man beobachtet vorübergehende Lösung der Suspension und neuerlichen Ausfall. Nach $3^1/_3$stünd. Kochen und Stehen über Nacht wurde im Vak. der Trockenrest hergestellt. Nach Aufnahme in 50 ccm Wasser, Filtration von unveränderter Säure (IV), wurde erneut der Vakuumeindampfrest hergestellt. Dieser wurde in Methanol aufgenommen und mit Äther gefällt. Nach nochmaligem Umlösen wurden 0,82 g = 84% d. Th. vom Zersp. 119 bis 120° erhalten. Die Verbindung ist in Wasser mit neutraler Reaktion, in Methanol und starkem Alkali löslich, unlöslich in Äther und Natriumbikarbonat. Sie zeigt schwächere und mehr ins Rötliche gehende Eisenchloridreaktion. Laut Analyse liegt in der bei 50° und 0,01 Torr. über P_2O_5 getrockneten Verbindung ein Monohydrat vor.

$C_{10}H_{14}O_3N_3Cl \cdot H_2O$ (277,70). Ber. C 43,63, H 5,08, N 15,10.
Gef. C 43,25, H 5,04, N 14,99.

4-(Carbimino-äthoxy)-salicylsäure-hydrochlorid (V).

1,63 g 4-(Nitrilo)-salicylsäure (II) (0,01 Mol) und 0,9 g (0,02 Mol) Äthanol werden in 20 ccm trockenem Dioxan gelöst und bei 0° trock. HCl bis zur Sättigung eingeleitet. Nach 4 bis 5 Stdn. beginnt die Kristallisation, nach 36stünd. Stehen bei Zimmertemp. wird abgesogen und mit Dioxan gewaschen. Ausbeute: 1,85 g = 76% d. Th. (durch Einengen der Mutterlauge noch zu verbessern). Die ohne Zers. nicht umkristallisierbare Verbindung (siehe unten) schmilzt bei 270 bis 273° u. Zers.

$C_{10}H_{12}O_4NCl$ (245,66). Ber. C 48,88, H 4,92, N 5,70.
Gef. C 48,63, H 5,17, N 5,74.

Beim Versuch, das Chlorhydrat durch Lösen in warmem Alkohol und Fällen mit Äther zu reinigen, wird Ammonchloridbildung bemerkt, während die Substanz in Lösung bleibt. Nach Filtrieren von Ammonchlorid und Verdampfen des Alkohols erhält man Kristalle vom Schmp. 125° u. Zers., die nach Umkristallisieren aus Wasser den konstanten Schmp. von 135° u. Zers. erreichen. Die Verbindung enthält kein ionogenes Chlor und keinen Stickstoff mehr. Auf Grund der Analyse dürfte die 4-(Carboxyäthyl)-salicylsäure (Va) vorliegen.

$C_{10}H_{10}O_5$ (210,18). Ber. C 57,14, H 4,79. Gef. C 56,42, H 4,88.

4-(Amidino)-salicylsäure (VI).

1,8 g des 4-(Carbiminoäthoxy)-salicylsäurehydrochlorids (V) werden in 30 ccm bei 0° mit Ammoniak gesättigtem, abs. Alkohol gelöst, worauf alsbald Trübung erfolgt. Man erwärmt in der Druckflasche 5 Stdn. auf 70°. Die erkaltete Lösung wird vom gebildeten (VI) und Ammonchlorid abfiltriert

und letzteres durch Auswaschen mit Wasser entfernt (Chlorfreiheit des Filtrates). Ausbeute: 1,2 g = 75% d. Th., bis 340° nicht schmelzende Kristalle. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser und org. Lösungsmitteln und nur löslich in starken Säuren und Alkalien. Infolge der schwierigen Reinigung zeigt die Analyse der schwer verbrennbaren Substanz etwas Asche und zu tiefen C- und N-Wert.

$C_8H_8O_3N_2$ (180,16). Ber. C 53,33, H 4,47, N 15,55.

Gef. C 52,99, H 4,36, N 15,00.

Methylesterhydrochlorid (VIa).

1,2 g Amidinoverbindung (VI) werden in 35 ccm abs. Methanol suspendiert und trock. HCl bis zur Sättigung eingeleitet (vorübergehende Lösung und neuerlicher Ausfall). Dann wird 8 Stdn. am Rückfluß gekocht, wobei klare Lösung nach 2 Stdn. erfolgt. Der im Vak. hergestellte Trockenrückstand wird mit 20 ccm Wasser versetzt und von Unlöslichem durch ein dichtes Filter getrennt. Der erneut hergestellte Trockenrest wird in Methanol aufgenommen und mit Äther gefällt. Ausbeute: 1,2 g = 80% d. Th.; bis 340° nicht schmelzende Kristalle, welche im Gegensatz zu (VI) in Wasser leicht und mit neutraler Reaktion löslich sind. (VIa) ist weiterhin in Methanol und starkem Alkali, nicht jedoch in Natriumbikarbonat löslich und gibt wie (IVa) ins Rötliche spielende, schwächere Eisenchloridreaktion. Zur Befreiung der Verbindung von hartnäckig anhaftenden anorganischen Verunreinigungen wurden 0,5 g der Substanz in 15 ccm abs. Methanol gelöst und über 10 g methanolbefeuchtetes Aluminiumoxyd filtriert und mit weiteren 15 ccm Methanol nachgewaschen. Nach Einengen des Filtrates (Vak.) auf 8 ccm und Zugabe von etwas HCl-Gas gesättigtem Äther wurde mit abs. Äther gefällt. Die nunmehr aschefreie Substanz zeigte infolge sehr schwerer Verbrennlichkeit zu tiefen C-Wert. Die stimmenden H- und N-Werte sowie weitere Umsetzungen (siehe unten) lassen an der zugeteilten Struktur keinen Zweifel.

$C_9H_{11}O_3N_2Cl$ (230,65). Ber. C 46,86, H 4,80, N 12,15.

Gef. C 44,22 (?), H 4,77, N 11,95.

2'-Oxy-4'-methyl-6'-(3-oxy-4-carbomethoxyphenyl)-pyrimidin (VII).

Zur Lösung von 0,461 g ($^2/_{100}$ Mol) 4-Amidino-salicylsäure-methylesterchlorhydrat (VIa) und 0,5 g Acetessigester (zirka $^4/_{100}$ Mol) in 10 ccm abs. Methanol wurden 0,12 g Na (zirka $^4/_{100}$ Mol), gelöst in 5 ccm Methanol, zugefügt. Intensive Gelbfärbung und Trübung der Lösung (Natriumchlorid). Nach 2 Min. Rückflußerhitzen auf dem Wasserbad wurde bei 60° und 20 Torr. der Trockenrest hergestellt. Man nahm in zirka 15 ccm W. auf und klärte unter Kohlezusatz. Auf Versetzen mit verd. HCl bis zur kongosauren Reaktion trat eine dichte weiße Fällung auf. Aus 70 ccm 80% Methanol umgelöst, erhält man 0,5 g (80% d. Th.) farblose Kristalle vom Schmp. 242°. Die Verbindung ist in Wasser sehr schwer löslich, unlöslich in $NaHCO_3$, leicht löslich dagegen in heißem Methanol und Ätzalkali. Eisenchlorid gibt rotbraune Färbung in methanol.-wäßr. Lösung.

$C_{13}H_{12}O_4N_2$ (260,24). Ber. C 60,00, H 4,65, N 10,76.

Gef. C 60,19, H 4,41, N 10,68.

2'-Oxy-4'-methyl-6'-(3-oxy-4-carboxy-phenyl)-pyrimidin (VIIa).

1,0 g (VII) wurde in 20 ccm Methanol und 50 ccm 2 n NaOH gelöst und 90 Min. auf dem Wasserbad rückflußerhitzt. Man filtrierte kalt unter Kohlezusatz und brachte mit verd. HCl (1 : 1) auf pH 4. Der entstandene Niederschlag wurde möglichst trocken gesaugt, in 100 ccm heißem Methanol gelöst, filtriert und dem Filtrat 100 ccm heißes Wasser zugefügt. Es kristallisierten 0,85 g (90% d. Th.) vom Schmp. 312° u. Zers. Die Säure ist in Wasser und kaltem Methanol sehr schwer löslich, leicht in siedendem Methanol und mit neutraler Reaktion in der ber. Menge (1 Mol) kalter $NaHCO_3$-Lösung. Zur Analyse wurde die Substanz 15 Stdn. bei 118° und 0,05 Torr getrocknet.

$C_{12}H_{10}O_4N_2$ (246,21). Ber. C 58,53, H 4,90, N 11,38.
Gef. C 58,50, H 4,05, N 11,57.

Rückverwandlung von (VIIa) zu (VII).

0,1 g (VIIa) wurden in 10 ccm abs., mit trock. HCl-Gas gesättigtem Methanol $1^1/_2$ Stdn. zum Sieden erhitzt. Der im Vak. hergestellte Trockenrest wurde mit kalter, verd. Natriumbikarbonatlösung digeriert. Die isolierte, mit Wasser gewaschene Verbindung (0,1 g) war nach Schmp. und Mischprobe (242°) ident mit der oben beschriebenen Verbindung (VII).

Dimethylderivat von (VIIa).

0,12 g (VIIa) (0,0005 Mol) in 10 ccm Methanol suspendiert, wurden mit 3fachem Überschuß an ätherischer Diazomethanlösung versetzt. Die Verbindung geht unter Gasentwicklung rasch in Lösung. Nach $2^1/_2$stünd. Stehen wurde auf ungefähr 7 ccm eingedampft. Es kristallisierten 0,12 g weiße Nadeln vom unscharfen Schmp. 170°. Nach Digerieren mit kalter verd. Natriumbikarbonatlösung und 2maligem Umkristallisieren aus Methanol zeigte die Verbindung den konstanten Schmp. 172°, wobei bei 130° eine Umwandlung der Kristallform zu beobachten ist. Die in verd. KOH zum Unterschied von (VII) und (VIIa) schwerlösliche Verbindung zeigt, in wäßr. warmem Methanol gelöst, keine Eisenchloridreaktion.

$C_{14}H_{14}O_4N_2$ (274,26). Ber. C 61,3, H 5,10, OCH_3 22,6.
Gef. C 61,3, H 5,24, OCH_3 22,08.

N-Glucosido-4-aminosalicylsäure (VIII).

1,8 g d-Glucose (0,01 Mol) und 1,85 g 4-Aminosalicylsäure (I) (0,012 Mol) werden durch Kochen in 20 ccm abs. Methanol in etwa 15 Min. in Lösung gebracht. Nach weiteren 30 Min. Erwärmen auf etwa 60° setzt Kristallisation ein. Der Ansatz wird langsam erkalten gelassen und dann auf Eis gestellt. Der isolierte, kristallisierte Niederschlag wird mit etwas kaltem Methanol und anschließend mit Aceton gewaschen. 2,6 g (= 57% d. Th.) mit keinem definierten Schmp. oder Zersp. Die Verbindung färbt sich bei ungefähr 160° dunkel, die Kristallstruktur bleibt jedoch weit über diese Temp. hinaus gut erhalten. (VIII) ist in Wasser relativ schwer löslich, das durch Versetzen mit 1 Mol Natriumbikarbonat darstellbare Natriumsalz ist dagegen sehr leicht löslich. Die Säure (VIII) ist unzersetzt nicht umkristallisierbar und wird beim Lagern braun. Labilität und schwierige Reinigungsmöglichkeit spiegeln sich in den Analysenwerten wider.

$C_{13}H_{17}O_8N$ (315,27). Ber. C 49,52, H 5,43, N 4,44.
Gef. C 48,89, H 5,95, N 4,10.

Die Drehung der Verbindung wurde in der mit 1 Mol Na-Bikarbonat bereiteten Lösung des Natriumsalzes bestimmt und zu $[\alpha]_D^{20} = -112{,}0°$ gefunden [ber. auf eingewogene Säure: $c = 9{,}45$ (W.), $\alpha_D = -10{,}6°$]. Die nicht konstant bleibende, sondern auf plus zu ansteigende Drehung zeigt die Unbeständigkeit der Lösung des Natriumsalzes. Nach 22 Stdn. wurde ein $[\alpha]_D^{20} = -58{,}2°$ gefunden, nach 48 Stdn. $[\alpha]_D^{20} = -44{,}4°$. Von einer weiteren Verfolgung mußte infolge eintretender Dunkelfärbung Abstand genommen werden. Präparativ ist die Hydrolyse des Glucosids nach 8tägigem Stehen der Lösung daran zu bemerken, daß im Gegensatz zu frisch bereiteten Lösungen des Natriumsalzes auf Essigsäurezusatz in der Kälte keine Fällung (Glucosidsäure VIII) eintritt. Mit warmer HCl (1 : 1) ist aus frischen und gestandenen Lösungen des Natriumsalzes 4-Aminosalicylsäure fällbar.

Eine vereinfachte Elektrophoreseeinrichtung für runde Küvetten.

Von
H. Michl.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 22. Juli 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 12. Okt. 1950.)

Welchen Einfluß die Elektrophorese auf die Eiweißchemie genommen hat, läßt die rasch angewachsene Literatur auf diesem Gebiet erkennen. Ihr Vorteil liegt in der besonders schonenden Arbeitsweise und dem weitgehenden Trenneffekt bei Proteinen auf Grund ihrer verschiedenen Wanderungsgeschwindigkeit im elektrischen Feld. Dabei gelingt es, die Zahl der einzelnen Komponenten und auch ihre Konzentrationen in einer Operation innerhalb weniger Stunden zu ermitteln. Die Auswirkung auf dem rein analytischen, wie auch auf dem medizinisch-diagnostischen Gebiet[1] sind trotz der kurzen Zeit ihrer Verwendung in einer großen Zahl von Arbeiten erkennbar. Die erzielten Erfolge lassen nun eine allgemeine Anwendung wünschenswert erscheinen, doch steht dem der hohe Anschaffungspreis einer Elektrophoreseeinrichtung entgegen.

Im folgenden wird von Versuchen berichtet, deren Ergebnis eine Vereinfachung und damit eine wesentliche Verbilligung einer Elektrophoreseeinrichtung darstellt.

Der eigentliche Elektrophoreseapparat, also der Teil der Einrichtung, in dem die Proteine wandern, besteht bei den gebräuchlichen Apparaturen aus geschliffenen Küvetten mit *rechteckigem* Querschnitt[2]. Als wesentliche Abänderung gegenüber diesen Apparaturen verwende ich *runde* Küvetten. Diese haben außer ihrer leichten Beschaffbarkeit noch besondere Vorteile,

---

[1] *E. Wiedemann* in *F. Wuhrmann* und *Ch. Wunderly*, Die Bluteiweißkörper des Menschen. Basel: Benno & Schwabe. 1947.

[2] *A. Tiselius*, Kolloid-Z. **85**, 129 (1938).

die auf ihrer Zylinderlinsenwirkung beruhen. Im folgenden wird nun einerseits die Elektrophoreseapparatur, anderseits die optische Anordnung beschrieben.

Beschreibung der Elektrophoreseeinrichtung.

I. Elektrophoreseapparatur.

Als Elektrophoreseapparatur dient eine modifizierte *Bennhold*-Apparatur[3]: Im Prinzip ist sie ein U-Rohr, das durch zwei Glashähne in drei Teile geteilt wird. Die Hahnbohrungen haben den gleichen Durchmesser wie das U-Rohr. Der Fassungsraum des U-Rohres zwischen den beiden Glashähnen, der die zu untersuchende Lösung aufnimmt, ist 6 bis 10 ml. Die beiden Glashähne sind in verschiedenen Höhen angebracht, um beide Schenkel der Elektrophoreseapparatur besser beobachten zu können. Die beiden Enden des U-Rohres tragen dann, wie schon von *Bennhold* angegeben, die Gefäße für die Elektroden und einen Hahn zum Druckausgleich. Außerdem ist die Verbindung zwischen den Elektrodengefäßen und den Enden des U-Rohres kugelförmig erweitert. Dadurch wird auch bei langdauernden Versuchen verhindert, daß Elektrolysenprodukte in das U-Rohr gelangen.

In ähnlicher Weise wären auch die altbekannten Kataphoreseapparate nach *Pauli*, *Michaelis* usw. verwendbar, soferne sie folgenden Anforderungen genügen:

a) Das Glas der Schenkel des U-Rohres muß schlierenfrei sein.

b) Der innere Durchmesser des U-Rohres soll überall etwa 10 mm betragen. Bei dieser Dimensionierung kann man bei einer Thermostatentemperatur von 20° Feldstärken bis etwa 8 Volt/cm anlegen.

Schließlich sind die üblichen Bedingungen, wie reversible Elektroden (vgl. *Theorell*[4]), zu beobachten.

II. Optischer Teil.

A. Der Strahlengang.

Zum Nachweis der Phasengrenze Eiweißlösung-Puffer verwende ich das Schlierenverfahren nach *Philpot-Svensson*[5]. Dieses in einer Reihe von ausgezeichneten Arbeiten beschriebene und von *Wiedemann*[6] noch verfeinerte Verfahren ist nämlich grundsätzlich auch für runde Küvetten geeignet, da es nur *senkrechte* Brechungsgefälle darstellt. Ich modifizierte dieses Verfahren nun derart, daß ich mit nur *einer* korrigierten Linse das Auslangen finde. Abb. 1 zeigt den Strahlengang bei Verwendung dieser Anordnung.

[3] *H. Bennhold*, Kolloid-Z. **62**, 129 (1933).
[4] *H. Theorell*, Biochem. Z. **275**, 1 (1935).
[5] *H. Svensson*, Kolloid-Z. **90**, 141 (1940).
[6] *E. Wiedemann*, Helv. chim. Acta **30**, 639 (1947).

Der von der Lichtquelle *A* mit dem Kondensor *B* ausgeleuchtete waagrechte Spalt *C* wird von der Linse *H* in ihrer Eigenschaft als „Schlierenkopf" auf dem „schrägen Spalt" *G* (Terminologie: *Svensson*[5]) abgebildet. Die Linse *H* bildet ferner den zu beobachtenden Schenkel des U-Rohres vom Elektrophoreseapparat *E* auf der Mattscheibe *K* ab. Der schräge Spalt *G* wird von der Zylinderlinse *J* (waagrechtes Brechungsgefälle) ebenfalls auf der Mattscheibe abgebildet.

B. Die optischen Elemente.

a) Der *waagrechte Spalt* braucht nicht, wie bei Verwendung rechteckiger Küvetten, in seiner ganzen Länge gleichmäßig ausgeleuchtet zu sein. In meinem Fall wirkt ja der runde Schenkel der Elektrophoreseapparatur als Zylinderlinse mit kräftigem negativem Brechungsvermögen (etwa 20 bis 40 Dioptrien). Eine solche bildet zusammen mit der Linse *H*

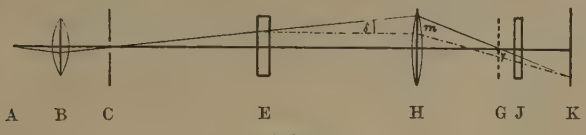


Abb. 1.

jeden Punkt des waagrechten Spaltes als waagrechten Strich ab. Das Bild des waagrechten Spaltes auf dem schrägen Spalt ist damit auf alle Fälle gleichmäßig ausgeleuchtet und genügend lang. Man kann so mit wesentlich kürzeren Spaltöffnungen, zu deren Ausleuchtung jede einfache Projektionslampe an Stelle einer Wolframbandlampe genügt, das Auslangen finden.

b) Der *Thermostat* hat in der Lichtrichtung Fenster aus Planglas. Vor dem Elektrophoreseapparat sind Blenden angebracht, die alles Licht, das nicht durch die Schenkel des U-Rohres geht, abhalten.

c) Die *Linse H* soll zwar möglichst gut korrigiert sein, doch ist wegen des kleinen Bildwinkels kein Anastigmat erforderlich. Besonders geeignet sind aus zwei Fernrohrobjektiven zusammengesetzte Aplanate oder Linsen vom *Petzvaltyp*, wie sie für Projektionszwecke verwendet werden. Die Brennweite muß um 100 cm liegen. Als wirksame Öffnung sind 5 bis 7,5 cm ausreichend. Voraussetzung für die Verwendbarkeit dieses verhältnismäßig kleinen Linsendurchmessers ist allerdings, daß der Strahlengang gegen den Elektrophoreseapparat verschiebbar ist. Dieses bei Elektrophoreseeinrichtungen zum erstenmal geübte Verfahren wird weiter unten beschrieben.

d) Der *schräge Spalt* ist in der Spaltrichtung verschiebbar und außerdem um seinen Schnittpunkt mit dem Bild des waagrechten Spaltes drehbar angeordnet.

e) Als *Zylinderlinse* dient ein aus zwei Einzellinsen zusammengesetztes Periskop.

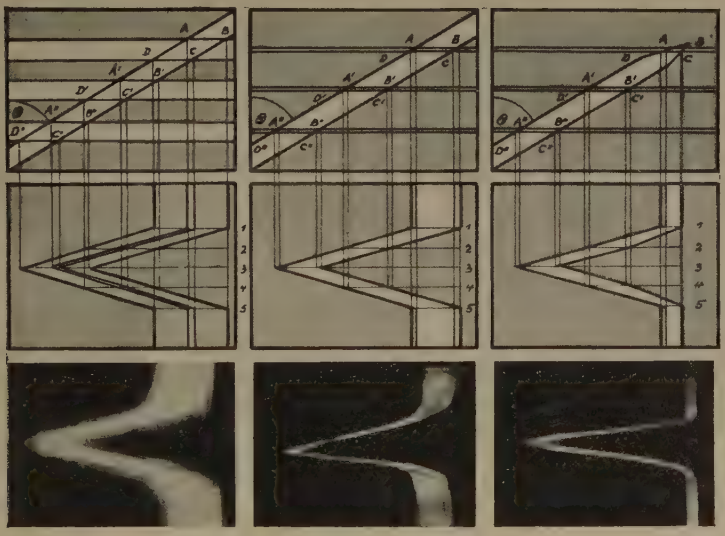
f) Die *optische Bank* für die gesamte Optik besteht aus einem Stück und ist aus einer Stahlschiene mit U-förmigem Querschnitt angefertigt.

Damit man nun die Vorgänge in beiden Schenkeln der Elektrophoreseapparatur möglichst gut beobachten kann, muß entweder der Durchmesser der für den Schlierenkopf verwendeten Linse entsprechend groß sein (bei den gebräuchlichen Apparaten etwa 10 cm) oder aber der Strahlengang muß gegen die Elektrophoreseapparatur *beweglich* gemacht werden. Theoretisch ist das letztere auf zweifache Art denkbar: Entweder wird die Elektrophoreseapparatur gegen den Strahlengang bewegt, wie von *Svensson*[5] diskutiert, oder aber der Strahlengang wird gegen die Elektrophoreseapparatur beweglich gemacht. Da es mit einfachen Mitteln nicht möglich ist, die Elektrophoreseapparatur völlig erschütterungsfrei gegen den Strahlengang zu verschieben, griff ich zur zweiten Möglichkeit. Ich ließ also die Elektrophoreseapparatur fest und machte die optische Bank gegen sie beweglich. Diese ist jetzt heb- und senkbar, sowie zur Beobachtung beider Schenkel des U-Rohres waagrecht verschiebbar, was sich auf einfachste Weise bewerkstelligen läßt. Der Aufwand für diese mechanische Anordnung steht in keinem Verhältnis zu dem Mehraufwand für Linsen mit dem sonst notwendigen größeren Durchmesser, von denen ja doch nur ein verhältnismäßig kleiner Teil der wirksamen Öffnung ausgenützt wird.

C. Zustandekommen des Bildes.

Die folgende Überlegung soll den in Abb. 1 skizzierten Strahlenverlauf verdeutlichen. Wenn man den schrägen Spalt und die Zylinderlinse J entfernt, sieht man auf der Mattscheibe das verkehrte Bild der Elektrophoreseapparatur, wie es von der Linse H entworfen wird. Bringt man jetzt die Zylinderlinse J in den Strahlengang, so wird das ursprüngliche Bild in die Breite gezogen. Was früher ein Punkt war, wird eine waagrechte Linie, aus dem zuerst sichtbaren Band wird ein breiteres Rechteck. Die senkrechte Aufeinanderfolge der einzelnen Bildpunkte bleibt aber gewahrt, da ja nur das waagrechte Brechungsgefälle der Zylinderlinse zusätzlich vorhanden ist. Schaltet man schließlich den zunächst senkrecht gestellten schrägen Spalt G ein, so zeigt sich auf der Mattscheibe ein scharfes senkrechtes Band. Dieses ist in seiner senkrechten Dimension ein Bild der Elektrophoreseapparatur; in seiner waagrechten Dimension ist es ein Bild des schrägen Spaltes. Verdreht man jetzt den schrägen Spalt, so bleibt, falls sich in dem eingestellten Schenkel der Elektrophoreseapparatur nur eine optisch einheitliche Lösung befindet, das Band als solches bestehen, wenn es auch breiter und unscharf wird. Befinden sich hingegen im Schenkel Stellen, an denen sich der Brechungsquotient

in senkrechter Richtung ändert, etwa eine Grenzfläche Eiweißlösung gegen Puffer, so bildet sich mit wachsendem Winkel des schrägen Spaltes gegen die Senkrechte eine Zacke aus. Diese Zacke ist nichts anderes als die graphische Darstellung des Differentialquotienten dn/dx (n = Brechungsquotient, x = Höhe des Schenkels), also der Änderung des Brechungskoeffizienten des Schenkelinhaltes mit der Höhe. Ihre Entstehung soll Abb. 2 verdeutlichen.



a b c

Abb. 2.

In Abb. 2a sehen wir oben den schrägen Spalt, der den Winkel Θ mit der Senkrechten einschließt. Auf ihn fällt das Bild des waagrechten Spaltes. Von diesem wird nur ein parallelogrammförmiger Lichtfleck $ABCD$ durchgelassen. Die Zylinderlinse bildet diesen Lichtfleck nur in der waagrechten Dimension ab, er erscheint daher auf der Mattscheibe als senkrechtes Band (Abb. 2a, senkrechte gerade Teile). Befindet sich im Schenkel der Elektrophoreseapparatur eine Grenzfläche, also ein senkrechtes Brechungsgefälle, so werden die Lichtstrahlen, die dort durchgehen, gekrümmt. Man wird also auf dem schrägen Spalt außer dem normalen Spaltbild $ABCD$ noch andere Spaltbilder ($A'B'C'D'$) bekommen. Diese sind dem normalen parallel, jedoch senkrecht verschoben, und zwar meist nach unten. Dadurch schneiden sie den schrägen Spalt *seitlich* unter dem Schnitt des normalen Spaltbildes. In Abb. 2 ist der Schnitt des normalen Spalt-

bildes mit dem schrägen Spalt mit $ABCD$ bezeichnet, als Schnittpunkt der abgelenkten Spaltbilder ist z. B. $A'B'C'D'$ herausgegriffen. Je stärker also ein Strahl gekrümmt wird, desto weiter seitlich verschoben wird er den schrägen Spalt schneiden, und desto höher wird der entsprechende Teil der Zacke ausfallen. In Abb. 2 wird diese Wirkung des schrägen Spaltes durch die senkrechten Ordner angedeutet. Die „richtige" senkrechte Aufeinanderfolge der einzelnen Bildpunkte, also die in dieser Richtung vorhandene Abbildung der Elektrophoreseapparatur durch die Linse H, wird mit den Zahlen 1, 2, 3 usw. schematisiert. Die Zacke wird also um so höher sein:

1. Je weiter die abgelenkten Bilder des waagrechten Spaltes auseinanderliegen. Dies hängt ab:

a) Von dem Durchmesser des lichtdurchflossenen Schenkels der Elektrophoreseapparatur, also von der Dicke der durchstrahlten Schicht.

b) Von der Größe des Brechungsgefälles. Dieses hängt wieder ab von dem Brechungsquotienten der beiden Phasen und von der Schärfe der Grenzschicht selbst.

c) Von der „wirksamen" Entfernung der Elektrophoreseapparatur vom schrägen Spalt. Als „wirksame" Entfernung l definiert man jene Entfernung[1, 5], die bei Abwesenheit der Linse H zwischen der Elektrophoreseapparatur und dem schrägen Spalt vorhanden sein müßte, um die gleiche Ablenkung zu erzielen wie bei Anwesenheit der Linse H.

Der mathematische Ausdruck für sie lautet[5]:

$$l = y/\delta.$$

y ist die Entfernung zwischen dem normalen Spaltbild und dem abgelenkten auf dem schrägen Spalt.

δ ist der Lichtablenkungswinkel in der Elektrophoreseapparatur, also der Winkel zwischen einem nicht abgelenkten und einem abgelenkten Strahl (vgl. Abb. 1: der nicht abgelenkte Strahl ist voll ausgezogen, der abgelenkte Strahl ist strichpunktiert). δ ist so klein, daß die Tangente durch den Bogen ersetzt werden darf.

Ein zweiter Ausdruck für δ ergibt sich zu[5]:

$$\delta = m/\overline{EH}.$$

m ist die Entfernung zwischen den Durchstoßpunkten des nicht abgelenkten und des abgelenkten Strahles durch die Linse H.

Aus Abb. 1 ergibt sich ferner:

$$m : y = HK : \overline{GK}.$$

Aus diesen drei Gleichungen und der Reziprokenformel von H gewinnt man für l folgenden Ausdruck:

$$l = \overline{EH} - \overline{CH}\,\frac{\overline{EH} - f_H}{\overline{CH} - f_H}.$$

f_H ist die Brennweite der Linse H.

2. Die Zacke ist ferner um so höher, je größer der Winkel ist, den der schräge Spalt mit der Senkrechten einschließt und

3. je stärker die Abbildung des schrägen Spaltes auf der Mattscheibe vergrößert ist.

1a und 1c sind Apparatkonstante. 1b hängt vom untersuchten System ab. Um eine ausreichende Empfindlichkeit zu erzielen, die Zacke also hoch genug werden zu lassen, bleibt, da 1a und 1c vorgegeben sind, nur mehr die in Punkt 2 angeführte Möglichkeit. Punkt 3 bewirkt keine Erhöhung der Empfindlichkeit, da ja auch die Bandbreite mitvergrößert wird. Aber auch nach Punkt 2 kann man nicht, wie erwünscht, den schrägen Spalt beliebig weit verdrehen, da das Lichtband sonst zu breit und unscharf würde. Es werden nämlich die Parallelogramme, die beim Schnitt der Bilder des waagrechten Spaltes und des schrägen Spaltes entstehen (Abb. 2, $ABCD\ldots$) mit wachsendem Winkel des schrägen Spaltes mit der Senkrechten immer flacher. Ich nenne nun den *mittleren gleichmäßig hell ausgeleuchteten* Teil des Lichtbandes *Kernbreite*. Für sie errechnet sich, wenn die Abbildung des schrägen Spaltes auf der Mattscheibe in natürlicher Größe erfolgt, der Ausdruck:

$$b/\cos\Theta,$$

worin b die Breite des schrägen Spaltes ist. Auf beiden Seiten dieser Kernbreite sinkt die Lichtstärke linear auf 0 ab. Ich nenne diesen Teil des Bandes Verlaufbreite, deren Größe gleich

$$a\,\mathrm{tg}\,\Theta$$

ist, wobei a die Breite des waagrechten Spaltes und des Spaltbildes bedeutet, wenn, wie hier angenommen wird, seine Abbildung in natürlicher Größe erfolgt.

Mit zunehmendem Winkel des schrägen Spaltes gegen die Senkrechte wird die Verlaufbreite immer größer und die Kernbreite immer kleiner. Von Beugungserscheinungen, die sich besonders bei großem Winkel Θ und kleiner Breite des schrägen Spaltes bemerkbar machen können, wird hier abgesehen. Nun erscheinen Konturen auf Photographien oder auf der Mattscheibe nur dann als scharf, wenn ihre Verlaufbreite kleiner als 0,1 mm ist. Erfahrungsgemäß kann man mit der Spaltbreite des waagrechten Spaltes kaum unter 0,1 mm heruntergehen. Setzt man diesen Wert in die oben angegebene Formel für die Verlaufbreite ein, so sieht man, daß man nur bei Winkeln des schrägen Spaltes bis 45° scharfe Bilder erhalten kann. Es gibt nun folgende Möglichkeiten, eine

zu große Verlaufbreite zu verkleinern und so mit größeren Winkeln Θ des schrägen Spaltes arbeiten zu können.

1. Man entwickelt Negativ nnd Positiv möglichst hart; dieser Weg wird mehr oder weniger bewußt allgemein angewendet.

2. In demselben Sinne wirkt sich auch eine *Verkleinerung* der Breite a des Bildes des waagrechten Spaltes aus, wie man aus der Formel für die Verlaufbreite ersieht. Auch aus der Gegenüberstellung von Abb. 2a und 2b kann man erkennen, wie günstig sich eine Verkleinerung des waagrechten Spaltes auswirkt. Man kann, wie oben erwähnt, den waagrechten Spalt nicht beliebig schmal machen. Um diese Schwierigkeit zu umgehen, verwende ich an Stelle eines materiellen Spaltes sein verkleinertes, virtuelles Bild. Dieses wird durch einen kurzbrennweitigen Anastigmaten zwischen dem waagrechten Spalt und der Elektrophoreseapparatur erzeugt. Da das virtuelle Bild des Spaltes nicht nur verkleinert, sondern auch verkürzt wird, ist diese Spaltverkleinerung nur bei runden Küvetten möglich. Hier verhindert nämlich die Zylinderlinsenwirkung der runden Küvetten, daß das entstehende Spaltbild zu kurz wird. Die Spaltverkleinerung bewährt sich besonders bei Strahlengängen mit mehreren korrigierten Linsen, wie sie in den Apparaturen von *Svensson*[5] und *Wiedemann*[1] benutzt werden, soferne man runde Küvetten verwendet.

Angestrebt wird ferner ein in seiner ganzen Ausdehnung *gleichmäßig breites* Bild, wie es Abb. 2c zeigt. Zu diesem Zwecke muß die Basislinie ebenso schmal gemacht werden wie die anderen Teile des Bildes. Dies erreicht man z. B. dadurch, daß man den schrägen Spalt in eine Spitze auslaufen läßt[5]. Hierbei ist die Form der Spitze von großer Wichtigkeit. Ließe man z. B. den Spalt symmetrisch in die Spitze auslaufen, so ergäbe sich bei starker Verdrehung des schrägen Spaltes eine Verschiebung der Basislinie. Mit Hilfe der in Abb. 2 gezeigten graphischen Darstellung ist es möglich, die günstigste Spaltform zu ermitteln. Es ergab sich als solche eine asymmetrische Keilform, die auch in meiner Apparatur verwendet wird. Die Photographien in Abb. 2 unten zeigen die Wirkung der Spaltverkleinerung und die der Verengung der Spitze.

Die beschriebene Elektrophoreseeinrichtung hat sich bisher in zahlreichen klinischen Serum- und Plasmauntersuchungen sowie bei Einheitlichkeitsprüfungen von Proteinen und Polypeptiden bewährt[7].

Zusammenfassung.

Es wird eine Elektrophoreseeinrichtung beschrieben, die sich in folgenden Punkten von den gebräuchlichen unterscheidet:

[7] Z. B. *L. Schmid*, *H. Michl* und *G. Zwettler*, Mh. Chem. **81**, 198 (1950); weitere Arbeiten im Druck.

1. Statt rechteckiger Küvetten werden *runde* verwendet. Diese ermöglichen die Verwendung kurzer, waagrechter Spalte, zu deren Ausleuchtung eine einfache Projektionslampe genügt.

2. Durch Verwendung einer *optischen Verkleinerung* des waagrechten Spaltes können große Winkel des schrägen Spaltes verwendet werden.

3. Die optische Bank ist gegen die Elektrophoreseapparatur *beweglich* angeordnet; dadurch ist es möglich, Linsen kleinen Durchmessers zu verwenden.

4. Es wird ein Strahlengang mit nur *einer* korrigierten Linse beschrieben.

5. Es wird eine graphische Methode zur Ermittlung der *günstigsten Form* des *schrägen Spaltes* angegeben.

Beitrag zur Frage der Eichung von Flüssigkeitskondensatoren für DK-Messungen.

(Zugleich IV. Mitteilung zur Berechnung der Molpolarisation[1].)

Von

E. Treiber, J. Schurz und **H. Koren.**

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz.

(Eingelangt am 3. Aug. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 12. Okt. 1950.)

Bei Klärung von Strukturproblemen mit Hilfe der Bestimmung des Dipolmomentes aus DK-Messungen ist man — besonders bei nicht oder nur schwach assoziierenden Stoffen — im allgemeinen mit einer Sicherheit in der dritten Stelle der Dielektrizitätskonstante ε ausgekommen. In neuerer Zeit verlagert sich der Schwerpunkt der Problemstellungen bei Polarisationsmessungen jedoch auf Fragen nach den zwischenmolekularen Kräften, freier Drehbarkeit, Beweglichkeit langgestreckter Moleküle, Momente dipolarer Ionen und der Molekülstruktur in Lösungen. Bei diesen Fragestellungen wird eine besonders hohe Anforderung an die absolute und relative Genauigkeit der Messung vorausgesetzt.

So wurde z. B. in eigenen Experimenten versucht, über die Assoziation von p-Dichlorbenzol über seine Partialmomente etwas auszusagen. Derartige Probleme sind deswegen nicht uninteressant, weil beim Monomeren wie bei allen Assoziaten höherer Zähligkeit z das Gesamtmoment Null ist und somit derartige Fälle mathematisch besonders leicht behandelbar wären. Nachdem es nicht sehr wahrscheinlich ist, daß die Polarisation eines Assoziates genau z-mal der Polarisation des Monomeren ist[2], könnte unter Umständen bei höheren Konzentrationen ein Effekt erwartet werden.

---

[1] I. Mittlg., *E. Treiber* und *G. Porod*, Mh. Chem. **80**, 481 (1949). — II. Mittlg., *E. Treiber* und *H. Koren*, ibid. **81**, 627 (1950). — III. Mittlg., *E. Treiber*, *H. Koren* und *J. Schurz*, Z. Naturforsch. **5** a, 208 (1950).

Wie nun die Messung an p-Dichlorbenzol in CCl_4 zeigte[3], tritt nahe der Sättigungskonzentration in der Tat eine geringfügige Abweichung ein, doch ist der Effekt so klein, daß er bei einer Meßgenauigkeit von $\leqq \pm 3$ Einheiten der vierten Dezimale in ε nicht mit Sicherheit festgestellt werden kann. Eine mathematische Auswertung wäre erst bei einer genauen Erfassung der fünften Dezimale möglich (P_S wurde in CCl_4 bei 20° C zu 37,01 ccm gefunden).

Genauigkeiten, wie sie hier oder in ähnlichen Fällen gefordert werden, können zweifelsohne in den modernen Schaltungen der Gegenwart bei entsprechendem Aufwand erreicht werden; die Schwierigkeit wird jedoch im wesentlichen in der Eichung des Flüssigkeitskondensators liegen sowie in der Präzision des Meßkondensators.

Eine Absolutbestimmung der DK geeigneter Eichsubstanzen — für niedere DK-Werte zweckmäßigerweise die üblichen, leicht reinigbaren Lösungsmittel — kann bekanntlich nach folgendem Schema erfolgen[4]:

Im Meßkreis liegen zwei Kondensatoren, und zwar der Flüssigkeitskondensator CF und der Meßkondensator CM. Die Kapazität des ersteren im Vakuum betrage CF [pF], die Kapazität des Meßkondensators CM_x [pF]. Bei drei Meßschritten — nämlich Einstellung auf Resonanz (Resonanzkapazität $= C =$ konst.) bei abgeschaltetem Flüssigkeitskondensator (1), bei zugeschaltetem, mit Luft gefülltem Flüssigkeitskondensator (2) bzw. mit Substanz gefülltem (3) — ergeben sich folgende Beziehungen:

$$CM_1 = C,$$

$$CM_2 + \varepsilon_L \cdot CF = C,$$

$$CM_3 + \varepsilon_S \cdot CF = C.$$

Ist der Meßkondensator so ausgebildet, daß er einen streng linearen Kapazitätsgang aufweist, so daß die Differenzen der Skalenwerte proportional den Kapazitätsunterschieden sind (die im folgenden mit $\Delta CM_{X-X'}$ bezeichnet werden sollen), ergibt sich sofort:

$$\varepsilon_S = \varepsilon_L \left(1 + \frac{\Delta CM_{2-3}}{\Delta CM_{1-2}}\right).$$

[$\varepsilon_L =$ DK der trockenen Luft; Mittelwert für 760 mm Hg und 0° C[5]: $1{,}00057_7 \pm 1{,}6 \cdot 10^{-5}$, $-\Delta\varepsilon/\Delta t = 1{,}3_{37} \cdot 10^{-6}$ (pro Grad), $\Delta\varepsilon/\Delta p = 6{,}_{57} \cdot 10^{-7}$ (pro mm Hg)]. Das Zu- und Abschalten kann bei entsprechender kapazitäts- und induktionsarmer Umschalterausbildung unter Verwendung von Langwellen ($\lambda \geqq 2000$ m) zur Messung fehlerfrei erfolgen. Die Schwierigkeit liegt in der Hauptsache in der erforderlichen strengen Linearität des Meßkondensators. Nachdem der Flüssigkeitskondensator zur Erreichung großer Genauigkeit eine hohe Kapazität besitzen soll, muß auch der Meßkondensator

[2] Vgl. dazu *G. Briegleb* in „Zwischenmolekulare Kräfte" von *H. Friedrich-Freksa, B. Rajewsky* und *H. Schön*. Karlsruhe. 1949.

[3] Siehe *H. Koren*, Dissertation Univ. Graz, 1950.

[4] Vgl. z. B. auch *G. Mönch*, Z. physik. Chem., Abt. B **16**, 438 (1932).

[5] *Landolt-Börnstein*, Physikalisch-chemische Tabellen, 5. Aufl. Berlin. 1935.

einen großen Kapazitätsumfang besitzen. Die bisherigen Zylinderkondensatoren mit Luft als Dielektrikum würden weder den geforderten Kapazitätsumfang bei vernünftigen Dimensionen besitzen, noch zufolge des notwendigen geringen Zylinderabstandes hinreichende Linearität gewährleisten. Eine Lösung erscheint uns ein Zylinderkondensator mit weitem Rohrmantelabstand (wodurch Fehler in der Zentrierung sich weniger auswirken) und Füllung mit einem (höheren) Alkohol u. dgl.

Schließlich können zur Eichung neben den reinen Substanzen auch geeignete Lösungen herangezogen werden. So wurden bereits von *Waldschmidt*[6] Lösungen von Naphthalin in Benzol für Eichzwecke vorgeschlagen und solche auch in unserer Apparatur[1] mit der zur Verfügung stehenden Genauigkeit bei 20 und 25° C gemessen. Tabelle 1 bringt die Meßergebnisse.

Tabelle 1. Naphthalin in Benzol (vgl. auch *A. Parts*).[7]

x_S	ε_{20}	ε_{25}
0,0134	2,2888	2,2789
0,0392	2,3001	2,2915
0,0726	2,3181	2,3077
0,0921 = 1 Mol.	**2,3275**	**2,3175**
0,1088	2,3344	2,3252
0,1568	2,357	2,349
0,1622	2,361	2,352
0,1915 = 2 Mol.	2,378	2,366

(Benzol: $\varepsilon_{20} = 2{,}2825$; $P_S = 44{,}69$ ccm.)

Wie notwendig und wünschenswert eine neue Absolutbestimmung der DK von Eichsubstanzen wäre, zeigt als Beispiel Tabelle 2. Für die bis vor kurzem praktisch einzige Eichflüssigkeit, nämlich Benzol, deren DK von einer Reihe von Autoren in den letzten 20 Jahren mehr oder minder exakt bestimmt wurde, ist nur die zweite Stelle in ε gesichert. Wenn man besonderes Gewicht auf die Präzisionsmessungen von *Hartshorn* und *Oliver*[8], *Fouquet*[9], *Yakshin*[11] und *Darmois*[13] legt, bzw. nur den wahrscheinlichen Fehler des Mittelwertes berücksichtigt, kann noch die 3. Stelle als exakt angesehen werden.

Bei den anderen Flüssigkeiten, die gelegentlich als Eichsubstanzen herangezogen werden, ist der Absolutwert noch unsicherer, da viele Messungen unter Zugrundelegung der Benzolwerte von *Hartshorn* und *Oliver* ausgeführt wurden. Lediglich Tetrachlorkohlenstoff scheint sich in letzterer Zeit noch einen bevorzugten Platz als Eichsubstanz erobert zu haben (s. Tabelle 3).

[6] *E. Waldschmidt*, Dissertation Univ. Würzburg, 1933.

[7] *A. Parts*, Z. physik. Chem., Abt. B **4**, 227 (1929); hinsichtlich Naphthalin in Benzol vgl. auch: ibid. **10**, 264 (1930).

[8] *L. Hartshorn* und *D. A. Oliver*, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A **123**, 664 (1929); Nat. physic. Lab. **22**, 325 (1930).

[9] *L. M. Fouquet*, C. R. Acad. Sci. Paris **226**, 1970 (1948).

[11] *M. M. Yakshin*, Ann. secteur platine, Inst. chim. gen. (USSR) **18**, 77 (1945).

[13] *E. Darmois*, Electricité **24**, 1 (1940).

Tabelle 2. DK von Benzol.

Autoren	Jahr	t° C	ε	ε umgerechnet auf 20°	$-\Delta\varepsilon/\Delta t \cdot 10^{-2}$
Hartshorn und *Oliver*[8]	1929	15	2,2915 ± 5	2,2825	1,98 ± 3
Koren[3]	1950				1,99
Fouquet[9]	1948	20	2,28289	2,28289	1,83
Seyer und *Barrow*[10]	1948	20	2,289	2,289	
Yakshin[11]	1945	25	2,2725	2,2825	
Clay, Dekker und *Hemelriyk*[12]	1943	20	2,2863	2,2863	1,63
Darmois[13]	1940	20	2,282	2,282	1,97
Vaughan[14]	1939	20	2,2818	2,2818	2,80
Le Fevre[15]	1938	25	2,2725	2,2825	2,00
Hadamard[16]	1937	20,1	2,284	$2{,}284_2$	1,77
Kaftanow, Wassiliew und *Syrkin*[17]	1937	25	2,2713	2,2822	2,18
Rau und *Narayanaswamy*[18]	1934	20	2,2822	2,2822	2,00
Marrow[19]	1934				1,93 ± 1,6%
Pyle[20]	1931	22,9	2,279	$2{,}284_8$	
Parts[7]	1929				2,16
Mittelwert nach *Parts* aus älteren Messungen[7] bis 1929		20	2,2860	2,2860	
Matsuike[21]	1929	25	2,267	2,277	2,01
Smyth und *Stoops*[22]	1929				2,05
Stranathan[23]	1928	20	2,279	2,279	2,05
Mittelwert aus den Literaturangaben nach *Landolt-Börnstein*[5] bis 1928		20	$2{,}2694_5$	$2{,}2694_5$	1,737
Sayce und *Briscoe*[24]	1926	25,5	(2,2389 ± 5?)		

Mittelwert: $\varepsilon_{20} = 2{,}2821_4 \pm 0{,}0011$,

$-\Delta\varepsilon/\Delta t = 1{,}99_2 \pm 0{,}06_2$.

[10] *F. Seyer* und *G. M. Barrow*, J. Amer. chem. Soc. **70**, 802 (1948).
[12] *J. Clay, A. J. Dekker* und *J. Hemelriyk*, Physica **10**, 768 (1943).
[14] *W. C. Vaughan*, Philos. Mag. J. Sci. **27**, 661 (1939).
[15] *R. J. W. Le Fevre*, Trans. Faraday Soc. **34**, 1127 (1938).
[16] *J. Hadamard*, C. R. Acad. Sci. Paris **204**, 1234 (1937).
[17] *S. W. Kaftanow, W. Wassiliew* und *J. Syrkin*, Acta Physicochim. USSR **52**, 75 (1937).
[18] *M. A. G. Rau* und *B. N. Narayanaswamy*, Z. physik. Chem. **26**, 23 (1934).
[19] *J. A. Marrow*, Bull. Ann. Phys. Soc. **9**, 13 (1934).
[20] *W. R. Pyle*, Physic. Rev. (2) **38**, 1057 (1931).
[21] *Y. Matsuike*, Proc. Imp. Acad. Tokyo **5**, 29 (1929).
[22] *C. P. Smyth* und *W. N. Stoops*, J. Amer. chem. Soc. **51**, 3312 (1929).
[23] *J. D. Stranathan*, Physic. Rev. **31**, 653 (1928).
[24] *L. A. Sayce* und *H. V. A. Briscoe*, J. chem. Soc. London **1933**, 768.

Tabelle 3. DK von Tetrachlorkohlenstoff.

Autor	Jahr	$t°$ C	ε	$-\Delta\varepsilon/\Delta t \cdot 10^{-3}$
Miller[25]	1942	15	2,24718 ± 6,6 · 10^{-4}	1,976 ± 0,013
Treiber und *Koren*[1]	1950	20	2,2360	1,99
Mecke, Reuter und *Schupp*[26]	1949	20	2,2363	1,88
Weith, Hobbs und *Cross*[27]	1948	30	2,216	
Clay, Dekker und *Hemelriyk*[12]	1943	20	(2,2445	1,56)
Audsley und *Goss*[28]	1942	20	2,2364	
Rodebush, Eddy und *Eubank*[29]	1940	20	2,2355	
Le Fevre[15]	1938	25	2,2270	1,77
Davies[30]	1936	20	2,2360	$1,86_5$
Morgan und *Lowry*[31]	1930	21,1	2,2364	$1,9_8$
		Mittelwert:	$\varepsilon_{20} = 2,2365 \pm 0,0004$	$1,91_0 \pm 0,03_6$

Die übrigen, als Lösungsmittel für DK-Messungen häufig benutzten Substanzen sind zum Teil zur Eichung selbst weniger geeignet. Die handelsüblichen Paraffinkohlenwasserstoffe z. B. sind kaum hinreichend einheitlich, Dekalin stellt zumeist ein Gemisch aus cis- und trans-Form dar, Schwefelkohlenstoff erweist sich als zu zersetzlich[1] usw. Der Vollständigkeit halber sind in Tabelle 4 noch neuere Meßergebnisse (die allerdings vielfach auf Benzoleichung nach *Hartshorn* und *Oliver* basieren) häufig benützter Lösungsmittel zusammengestellt.

Noch dürftiger ist unsere derzeitige Kenntnis von DK-Werten bei ultrahohen Frequenzen (s. Tabelle 5). Es ist jedoch gerade durch die enorme Weiterentwicklung der UKW-Technik zu hoffen, daß in Bälde die sehr wichtigen Meßergebnisse vorliegen werden.

Zusammenfassung.

Es wird darauf hingewiesen, daß die neuzeitlichen Richtungen der dielektrischen Polarisationsuntersuchungen durch den Mangel an zuverlässigen Eichwerten und Temperaturkoeffizienten behindert werden und daß es wünschenswert sei, Absolutmessungen mit entsprechender Präzision

[25] *J. G. Miller*, J. Amer. chem. Soc. **64**, 117 (1942).
[26] *R. Mecke, A. Reuter* und *R. Schupp*. Z. Naturforsch. **4** a, 182 (1949).
[27] *A. J. Weith, M. F. Hobbs* und *P. M. Cross*, J. Amer. chem. Soc. **70**, 805 (1948).
[28] *A. Audsley* und *F. R. Goss*, J. chem. Soc. London **1942**, 358.
[29] *W. H. Rodebush, C. R. Eddy* und *L. D. Eubank*, J. chem. Physics **8**, 889 (1940).
[30] *R. M. Davies*, Philos. Mag. J. Sci. (7) **21**, 1008 (1936).
[31] *S. O. Morgan* und *H. H. Lowry*, J. physic. Chem. **34**, 2385 (1930).

Tabelle 4. DK einiger Lösungsmittel.

Substanz	ε_{20}	$-\Delta\varepsilon/\Delta t \cdot 10^{-3}$	Quellenangabe (Fußnote)
n-Hexan	1,919		32
	1,8971	1,63	15
	1,888 (Literatur-Mittelwert)	1,5	1
n-Heptan	1,938 (Literatur-Mittelwert)	1,3	1
	1,926		33
	1,920		27
		1,43	19
Cyclohexan	2,052		10
	2,0274	1,5	15
	2,023	1,59	16
	2,021		35
	2,020		37
	2,0192		34
	2,016	2	36
		1,6	38
Dekalin, cis	2,219	1,03	10
trans	2,184	1,13	
	$2{,}162_5$ (eigene Messung)	$1{,}3_4$	—
	2,1599	1,25	39
	2,158		35
	2,106	1,43	15
Schwefelkohlenstoff	$2{,}642_7$		40
	2,6424		34
	2,6338		1
	2,6318	$1{,}4_4$	15
	2,630		39
1,4-Dioxan	2,314	3,38	41
	$2{,}286_9$		1
	2,233		34
	2,218 (bei 30°!)		27
Chloroform	4,822		34
	4,813		15
	4,806		42
	4,7964	17,50	30

[32] *A. Chretien*, C. R. Acad. Sci. Paris **192**, 1385 (1931).
[33] *C. P. Smith, S. O. Morgan* und *J. C. Boyce*, J. Amer. chem. Soc. **50**, 1883 (1928).
[34] *R. Mecke* und *A. Reuter*, Z. Naturforsch. **4** a, 368 (1949).
[35] *R. E. Wood* und *R. G. Dickinson*, J. Amer. chem. Soc. **61**, 3259 (1939).
[36] *J. Errera*, Bull. Acad. roy. Belg. (Cl. d. sci. 5) **12**, 327 (1926).
[37] *C. A. Kraus* und *G. S. Hooper*, J. Amer. chem. Soc. **46**, 2265 (1934).
[38] Internat. Critical Tables, New York-London. (1933).
[39] *M. Wolfke* und *J. Mazur*, Z. Physik **74**, 110 (1932).
[40] *P. W. Golubkow*, Ber. Savatower Naturforscherges. **1**, 37 (1925).
[41] *W. C. Vaughan*, Philos. Mag. J. Sci. **27**, 669 (1939).
[42] *F. R. Goss*, J. chem. Soc. London **1940**, 752, 888.

Tabelle 5. DK bei ultrahohen Frequenzen.

Substanz und Autoren	Jahr	Wellenlänge λ in cm	t° C	ε	$-\Delta\varepsilon/\Delta t \cdot 10^{-3}$
Benzol:					
Reder und *Hafner*[43].	1950	14	23,2	$2{,}2817 \pm 3 \cdot 10^{-4}$	1,1
			24	$2{,}2826 \pm 2 \cdot 10^{-4}$	
Bleaney, Loubser und *Penrose*[44] ...	1946	3,2	20	2,2780	2,0 ± 0,1
		1,35	20	$2{,}277_7$	
Roberts und *Hippel*[45]	1946	6	25	2,25	
Elle[46]	1937	4	18	2,19 ± 0,06	
Tetrachlorkohlenstoff:					
Reder und *Hafner*[43].	1950	14	22	$2{,}236 \pm 1 \cdot 10^{-3}$	
Bleaney, Loubser und *Penrose*[44]....	1946	3,2	20	2,2386	1,9
		1,35	20	2,2390	

Ferner wurden von *Bleaney, Loubser* und *Penrose*[44] bei 20° C noch folgende Lösungsmittel gemessen:

Substanz	bei $\lambda = 3{,}2$ cm	bei $\lambda = 1{,}35$ cm	$-\Delta\varepsilon/\Delta t \cdot 10^{-3}$
n-Hexan	1,9016	1,9016	1,5
n-Heptan.....	1,9220	1,9223	1,3
Cyclohexan	2,0244	2,0244	1,6
Schwefelkohlenstoff.....	2,6476	2,6477	2,6

durchzuführen. Einige Vorschläge diesbezüglich werden mitgeteilt. Schließlich wird an Hand eines reichen Literaturmaterials (zum Teil auch eigene Messungen) gezeigt, daß beispielsweise von Benzol lediglich die zweite, unter Umständen noch die dritte Dezimale von ε heute als sicher bekannt bezeichnet werden kann.

Als Mittelwert wurde erhalten: Benzol $\varepsilon_{20} = 2{,}2821_4 \pm 0{,}0011$, $-\Delta\varepsilon/\Delta t = 1{,}99_2 \pm 0{,}06_2$; Tetrachlorkohlenstoff $\varepsilon_{20} = 2{,}2365 \pm 0{,}0004$, $-\Delta\varepsilon/\Delta t = 1{,}91_0 \pm 0{,}03_6$.

[43] *F. Reder* und *E. Hafner*, Acta Physica Austriaca (1951, im Druck).

[44] *B. Bleaney, J. H. N. Loubser* und *R. P. Penrose*, Proc. physic. Soc. **59**, 185 (1947).

[45] *S. Roberts* und *A. Hippel*, J. appl. Physics **17**, 610 (1946).

[46] *D. Elle*, Ann. Physik **30**, 354 (1937).

Über den Mechanismus der Oxydation durch Sauerstoff.

Von

E. Abel, k. M. d. Österr. Akad. d. Wiss., London.

(Eingelangt am 4. Aug. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 12. Okt. 1950.)

Trotz eines weiten und exakten Versuchsmaterials[1] und trotz vielfacher Bemühungen, der fallweise experimentell ermittelten Kinetik der Oxydation durch Sauerstoff (Luft) einen das Gesamtbild der Erscheinungen umfassenden Mechanismus zugrunde zu legen, hat sich, scheint mir, ein solcher bisher nicht restlos aufstellen lassen. Die Frage mag berechtigt sein, ob aus diesem negativen Ergebnis nicht ein positiver Schluß gezogen werden kann, die — übrigens schon mehrfach diskutierte[2] — Folgerung, daß Oxydation durch Sauerstoff nur mittelbar erfolgt, über einen Weg, an dem die Molgattung O_2 lediglich als Lieferant jener Molgattung beteiligt ist, die unmittelbar Oxydans ist. Ist dies der Fall, so muß in Hinblick auf die Rolle, die electron transfer bei Oxydationsvorgängen spielt, wohl als wahrscheinlich gelten, daß diese den Oxydationsschritt bewirkende Molgattung als Elektron-Empfänger zu fungieren vermag.

Auf Grund dieser Überlegungen habe ich kürzlich[3] gelegentlich einer Notiz über den Mechanismus der Oxydation von Nitrit zu Nitrat einen Mechanismus erwogen, dessen erster Schritt in Umsetzung zwischen O_2 und O^{2-}-Ion besteht[4]:

$$O_2 + O^{2-} \leftrightarrow O_2^- + O^-.$$

Von den solcherart gelieferten Molgattungen ist nun das Radikal O^- in der Tat Elektron-Empfänger:

---

[1] Aus älterer Zeit seien beispielsweise die Untersuchungen von *W. Reinders* und seiner Schule erwähnt [*W. Reinders* und *S. I. Vles*, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **44**, 29, 249 (1925); *W. Reinders* und *P. Dingemans*, ibid. **53**, 209, 231, 239 (1934)], aus neuerer Zeit die besonders sorgfältige Arbeit von *E. C. Fuller* und *R. H. Christ*, J. Amer. chem. Soc. **63**, 1644 (1941).

[2] Siehe hierüber die in Anm. 3 zitierte Arbeit.

[3] Mh. Chem. **80**, 771 (1949).

[4] Siehe u. a. *J. E. Lu Valle* und *A. Weissberger*, J. Amer. chem. Soc. **69**, 1567 (1947); *M. J. Day* und *G. Stein*, Nature (London) **166**, 146 (1950).

$$O^- + e \rightarrow O^{2-},$$

das Radikal O_2^- aber sowohl Elektron-*Empfänger*:

$$O_2^- + e \rightarrow 2\,O^-,$$

als auch Elektron-*Sender*:

$$O_2^- \rightarrow O_2 + e,$$

so daß hier der Schaffung *oxydierender* Agenzien die eines gleichzeitig *reduzierenden* Agens parallel geht. Es ist gerade dieser letztere zunächst wohl auffällige Tatbestand, der mir — wenigstens im Prinzip — für die Angemessenheit des angegebenen Mechanismus zu sprechen scheint, denn er vermag die vielfältigen Besonderheiten und insbesondere die oft geringen und selbst mangelnden Nutzeffekte zu deuten, die man bei Oxydationen durch Sauerstoff (Luft) vielfach beobachtet.

Die nachfolgenden Ausführungen gelten der Kinetik der Oxydation durch Sauerstoff unter der Voraussetzung, daß der genannte erste Schritt in der Tat zutrifft. Soweit dies der Fall ist, wäre der Mechanismus der Oxydation durch Sauerstoff in seinen Hauptlinien unspezifisch; unter dieser Annahme sei der zu oxydierende Partner schlechthin mit X, seine Oxydationsstufe mit X^+, seine Reduktionsstufe mit X^- bezeichnet.

Ob den geschwindigkeitbestimmenden Schritten die Gleichgewichte

$$O^- + H^+ \rightleftarrows OH, \qquad O_2^- + H^+ \rightleftarrows HO_2$$

vorgelagert sind, die die Bildung der dann maßgeblichen Radikale bruttogemäß einer Art „Hydrolyse" von O_2 zuschreiben ließen,

$$O_2 + H_2O \rightarrow HO_2 + OH,$$

läßt sich kinetisch nicht entscheiden. Die vorliegende Darstellung läßt dem Primärschritt

$$\varkappa^5;\quad O_2 + O^{2-} \rightleftarrows O_2^- + O^- \quad \varkappa'; \tag{I}$$

unmittelbar die nachstehenden Teilschritte folgen:

k_1; $$X + O_2^- \rightarrow X^+ + 2\,O^- \tag{1}$$

k_2; $$X + O^- \rightarrow X^+ + O^{2-} \tag{2}$$

k_3; $$X^+ + O_2^- \rightarrow X + O_2. \tag{3}$$

Mithin ergibt sich für die Geschwindigkeit der Oxydationsreaktion $[2 \cdot (I) + 1 \cdot (1) + 4 \cdot (2) + 1 \cdot (3)]$

$$O_2 + 4\,X \rightarrow 4\,X^+ + 2\,O^{2-}$$

---

[5] Die den Reaktionen vorangesetzten $\varkappa$, $\varkappa'$ und k's bezeichnen die bezüglichen Geschwindigkeitskoeffizienten, bezogen auf die Zahl der „Reaktionslinien" pro Zeiteinheit; $\varkappa'$ ist der im Rahmen des Primärschritts (→) gegenläufigen Umsetzung (←) zugeordnet.

$$\frac{d(X^+)}{dt} = -\frac{d(X)}{dt} = 4\left(-\frac{d(O_2)}{dt}\right) =$$
$$= k_1[X][O_2^-] + k_2[X][O^-] - k_3[X^+][O_2^-] =$$
$$= \{k_1[X] - k_3[X^+]\}[O_2^-] + k_2[X][O^-]^6.$$

Bildung und Verbrauch der Radikale führt zu (praktisch sofortiger) Einstellung eines (quasi-) stationären Gleichgewichtes (st), in welchem die Konzentration von O_2^- mit ζ ($= [O_2^-]_{st}$), jene von O^- mit η ($= [O^-]_{st}$) bezeichnet sei. Dann gelten, wenn p der Sauerstoffdruck ist, die Stationaritätsbedingungen:

für ζ: $\quad \varkappa p[O^{2-}] = \{\varkappa' \eta + k_1[X] + k_3[X^+]\}\zeta,$

für η: $\quad \varkappa p[O^{2-}] + 2k_1[X]\zeta = \{\varkappa' \zeta + k_2[X]\}\eta.$

Mit den Bezeichnungen:

$$\varkappa p[O^{2-}] = A; \qquad k_1[X] = \gamma_1; \qquad k_2[X] = \gamma_2; \qquad k_3[X^+] = \gamma_3$$

erhält man

$$\eta = \frac{3\gamma_1 + \gamma_3}{\gamma_2}\zeta$$

und weiterhin

$$\varkappa' \frac{3\gamma_1 + \gamma_3}{\gamma_2}\zeta^2 + (\gamma_1 + \gamma_3)\zeta - A = 0,$$

woraus

$$\zeta = [O_2^-]_{st} = \frac{\gamma_2(\gamma_1 + \gamma_3)}{2\varkappa'(3\gamma_1 + \gamma_3)}\left\{\sqrt{1 + 4A\varkappa' \frac{3\gamma_1 + \gamma_3}{\gamma_2(\gamma_1 + \gamma_3)^2}} - 1\right\}$$
$$= \frac{k_2}{2\varkappa'} \frac{[X]\{k_1[X] + k_3[X^+]\}}{3k_1[X] + k_3[X^+]} \cdot P$$

und

$$\eta = [O^-]_{st} = \frac{\gamma_1 + \gamma_3}{2\varkappa'}\left\{\sqrt{1 + 4A\varkappa' \frac{3\gamma_1 + \gamma_3}{\gamma_2(\gamma_1 + \gamma_3)^2}} - 1\right\}$$
$$= \frac{k_1[X] + k_3[X^-]}{2\varkappa'} \cdot P$$

folgt, wo, wenn $\frac{4A\varkappa'}{k_2} = \frac{4\varkappa\varkappa' p[O^{2-}]}{k_2} = K_1 \frac{p}{[H^+]^2}$ gesetzt wird,

$$P = \sqrt{1 + K_1 \frac{p}{[H^+]^2} \frac{3k_1[X] + k_3[X^+]}{[X]\{k_1[X] + k_3[X^-]\}^2}} - 1.$$

Somit ergibt sich für die Oxydationsgeschwindigkeit:

$$\frac{d(X^+)}{dt} = (\gamma_1 - \gamma_3)\zeta + \gamma_2\eta$$

---

[6] Mit eckiger Klammerung ist die bezügliche tatsächliche Konzentration bezeichnet.

$$= \frac{2\gamma_1\gamma_2(\gamma_1+\gamma_3)}{\varkappa'(3\gamma_1+\gamma_3)}\left\{\sqrt{1+4A\varkappa'\frac{3\gamma_1+\gamma_3}{\gamma_2(\gamma_1+\gamma_3)^2}}-1\right\}$$

$$= \frac{2k_1k_2}{\varkappa'}\frac{[X]^2\{k_1[X]+k_3[X^+]\}}{3k_1[X]+k_3[X^+]}\cdot P.$$

Ist $\gamma_3 = k_3[X^+] \doteq 0$, mithin wenn entweder $[X^+] \doteq 0$, oder wenn $k_3 \doteq 0$, also X^+ praktisch nicht befähigt ist, durch O_2^- (HO_2) reduziert zu werden, so wird

$$\zeta_{\gamma_3 \doteq 0} \doteq \frac{\gamma_2}{6\varkappa'}\left\{\sqrt{1+\frac{12A\varkappa'}{\gamma_1\gamma_2}}-1\right\},$$

$$\eta_{\gamma_3 \doteq 0} \doteq \frac{\gamma_1}{2\varkappa'}\left\{\sqrt{1+\frac{12A\varkappa'}{\gamma_1\gamma_2}}-1\right\}$$

und

$$\left(\frac{d(X^+)}{dt}\right)_{\gamma_3 \doteq 0}(=v_{t=0}^7) \doteq \frac{2}{3\varkappa'}\gamma_1\gamma_2\left\{\sqrt{1+K_2\frac{p}{[H^+]^2[X]^2}}-1\right\}$$

$$\doteq K_3[X]^2\left\{\sqrt{1+K_2\frac{p}{[H^+]^2[X]^2}}-1\right\}.$$

Die Zusammenhänge vereinfachen sich, wenn *Extremfälle* vorliegen.

Ist

$$4A\varkappa'\frac{3\gamma_1+\gamma_3}{\gamma_2(\gamma_1+\gamma_3)^2}, \text{ also } \sim \frac{k_2k_1}{3}\frac{p}{[H^+]^2[X]\{k_1[X]+k_3[X^+]\}} \ll 1,$$

so wird

$$\zeta \doteq \frac{A}{\gamma_1+\gamma_3}, \qquad \eta \doteq A\frac{3\gamma_1+\gamma_3}{\gamma_2(\gamma_1+\gamma_3)},$$

$$\frac{d(X^+)}{dt} \doteq 4A\frac{\gamma_1}{\gamma_1+\gamma_3} \doteq K_4\frac{p}{[H^+]^2}\frac{[X]}{k_1[X]+k_3[X^+]};$$

$$\left(\frac{d(X^+)}{dt}\right)_{\gamma_3 \doteq 0}(=v_{t=0}^7) \doteq 4A \doteq K_5\frac{p}{[H^+]^2},$$

eine Beziehung, die auch unmittelbar hätte angeschrieben werden können (Geschwindigkeit der Gegenreaktion, $\varkappa'\zeta\eta$, verschwindend).

Ist

$$4A\varkappa'\frac{3\gamma_1+\gamma_3}{\gamma_2(\gamma_1+\gamma_3)^2} \gg 1,$$

so wird

$$\zeta \doteq \sqrt{\frac{A}{\varkappa'}\frac{\gamma_2}{3\gamma_1+\gamma_3}}, \quad \eta \doteq \sqrt{\frac{A}{\varkappa'}\frac{3\gamma_1+\gamma_3}{\gamma_2}},$$

$$\frac{d(X^+)}{dt} \doteq 4\gamma_1\sqrt{\frac{A}{\varkappa'}\frac{\gamma_2}{3\gamma_1+\gamma_3}} \doteq K_5{}^8\frac{[X]}{[H^+]}\sqrt{p\frac{k_2[X]}{3k_1[X]+k_3[X^+]}};$$

$$\left(\frac{d(X^+)}{dt}\right)_{\gamma_3 \doteq 0}(=v_{t=0}^7) \doteq K_6\frac{[X]}{[H^+]}\sqrt{p},$$

[7] Sofern $[X^+]_{t=0} = 0$.

[8] In K_5 ist die Gleichgewichtskonstante der Reaktion $O_2 + O^{2-} \rightleftharpoons O_2^- + O^-$ enthalten.

welch letztere Beziehung sich gleichfalls unmittelbar ergibt (vorgelagertes Gleichgewicht $O_2 + O^{2-} \rightleftarrows O_2^- + O^-$).

Man erkennt, wie wenig durchsichtig die Zusammenhänge zunächst erscheinen mögen, die die experimentell ermittelten Daten — Oxydationsgeschwindigkeit, Sauerstoffdruck, Säuregehalt, Substratkonzentration, Reaktionsausmaß — darbieten, sofern die Kinetik der Oxydation durch Sauerstoff dem hier diskutierten Mechanismus entspricht.

Zusammenfassung.

In Diskussion des vor kurzem dargelegten Mechanismus der Oxydation durch Sauerstoff werden die sich aus diesem ergebenden Beziehungen für die Oxydationsgeschwindigkeit entwickelt.

Über Polymerisierbarkeit durch Sauerstoff.

Von

E. Abel, k. M. d. Österr. Akad. d. Wiss., London.

(Eingelangt am 4. Aug. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 12. Okt. 1950.)

Der kürzlich[1] entwickelte Mechanismus, der mir den Weg zu kennzeichnen scheint, auf welchem Sauerstoff oxydierend wirkt, schließt, soweit ich sehe, den Mechanismus ein, der — unter gleichzeitiger Oxydation von X zu X^{+2},[3] — zu Polymerisation zu führen vermag.

Bezeichnet M (z. B. $CH_2=CH_2$) [der Konzentration [Y] (Mol/L)] das zu einheitlichem (n)-Polymerisat[4] sich polymerisierende Monomer, und wird, um die Hauptlinie herauszuschälen, Beschränkung der $X \rightarrow X^+$-Oxydation auf die durch (R) gegebene Stöchiometrie[3] angenommen, so zersplittert sich die dann vorliegende Polymerisierungsreaktion

$$O_2 + 2\,X + 2\,H^+ + n\,CH_2{=}CH_2 \rightarrow 2\,X^+ + OH{-}(CH_2{-}CH_2)_n{-}OH \qquad (R)$$

in die Teilschritte:

[1] Mh. Chem. **82**, 39 (1951); siehe auch ibid. **80**, 771 (1949).

[2] Über die Bezeichnungen siehe die in vorstehender Anmerkung erstzitierte Arbeit.

[3] Oxydation, wie eine solche hier formuliert wird — die Polymerisation in stöchiometrischem Ausmaße begleitend —, stellt sich in bezug auf das Polymerisationsprodukt gewissermaßen als katalytischer Nebenweg dar zu der direkten Polymerisationsreaktion

$$O_2 + 2\,H_2O + 2\,n\,CH_2{=}CH_2 \rightarrow 2\,OH{-}(CH_2{-}CH_2)_n{-}OH, \qquad (R^*)$$

die sich (siehe weiter unten) aus

$$O_2 + O^{2-} \rightleftharpoons[5] O_2^- + O^- \qquad (I)$$

$$2\,O_2^- \rightarrow 2\,O^- + O_2 \qquad (1^*)$$

$$H_2O \rightarrow 2\,H^+ + O^{2-} \qquad (w)$$

und (4) zu

$$(R^*) = 2 \cdot (I) + 1 \cdot (1^*) + 2 \cdot (w) + 2 \cdot (4)$$

zusammensetzt, sofern (1*) sich überhaupt betätigt.

[4] Dies wird in vorliegender Notiz vorausgesetzt.

[5] Der obere Pfeil bezeichnet die Richtung.

$$\varkappa;\quad O_2 + O^{2-} \rightleftarrows^{5} O_2^- + O^-;\quad \varkappa' \qquad (I)$$

$$k_1;\quad O_2^- + X \rightarrow X^+ + 2\,O^= \qquad (1)$$

$$k_2;\quad O^- + X \rightarrow X^+ + O^{2-} \qquad (2)$$

$$k_3;\quad O_2^- + X^+ \rightarrow X + O_2 \qquad (3)$$

$$\left.\begin{array}{c} 2\,(O^- + H^+ \rightarrow OH) \\ k_4;\quad OH + CH_2{=}CH_2 \rightarrow OH{-}CH_2{-}CH_2{-} \\ OH{-}CH_2{-}CH_2{-} + CH_2{=}CH_2 \rightarrow OH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-} \\ \text{- - - -

und mithin

$$v = \frac{k_4[\mathrm{Y}]\{k_1[\mathrm{X}] + k_3[\mathrm{X}^+]\}}{2\varkappa'} \cdot Q.$$

Die Zusammenhänge vereinfachen sich in Extremfällen[2]:
Ist $\gamma_3 = k_3[\mathrm{X}^+] \doteq 0$, so wird

$$\eta_{\gamma_3 \doteq 0} \doteq \frac{\gamma_1}{2\varkappa'}\left\{\sqrt{1 + \frac{12 A \varkappa'}{\gamma_1(\gamma_2 + 2\gamma_4)}} - 1\right\}$$

und

$$v_{\gamma_3 \doteq 0}\,(= v_{t=0}^{6}) \doteq \frac{k_1 k_4}{2\varkappa'}[\mathrm{X}][\mathrm{Y}]\left\{\sqrt{1 + \frac{12 A \varkappa'}{k_1[\mathrm{X}]\{k_2[\mathrm{X}] + 2k_4[\mathrm{Y}]\}}} - 1\right\}.$$

Ist

$$4 A \varkappa' \frac{3\gamma_1 + \gamma_3}{(\gamma_1 + \gamma_3)^2(\gamma_2 + 2\gamma_4)} =$$

$$= \sim K^7 \frac{p}{[\mathrm{H}^+]^2\{k_1[\mathrm{X}] + k_3[\mathrm{X}^+]\}\{k_2[\mathrm{X}] + 2k_4[\mathrm{Y}]\}} \ll 1,$$

so wird

$$\eta = A \frac{3\gamma_1 + \gamma_3}{(\gamma_1 + \gamma_3)(\gamma_2 + 2\gamma_4)},$$

$$v = \gamma_4 \eta \doteq \Gamma_1{}^8 \frac{p}{[\mathrm{H}^+]^2} \frac{[\mathrm{Y}]\{3k_1[\mathrm{X}] + k_3[\mathrm{X}^+]\}}{\{k_1[\mathrm{X}] + k_3[\mathrm{X}^+]\}\{k_2[\mathrm{X}] + 2k_4[\mathrm{Y}]\}},$$

$$v_{\gamma_3 \doteq 0}\,(= v_{t=0}^{6}) \doteq 3A \frac{\gamma_4}{\gamma_2 + 2\gamma_4} = 3\Gamma_1 \frac{p}{[\mathrm{H}^+]^2} \frac{[\mathrm{Y}]}{k_2[\mathrm{X}] + 2k_4[\mathrm{Y}]};$$

ist außerdem

$$\frac{k_2[\mathrm{X}]}{2k_4[\mathrm{Y}]} = \varphi \ll 1,$$

so wird

$$v_{\gamma_3 = 0;\ \varphi \ll 1}\,(= v_t{}^{6}{}_{=0}) \doteq \frac{3}{2} A = \Gamma_2 \frac{p}{[\mathrm{H}^+]^2}$$

eine Beziehung, die man gemäß der dann herrschenden Bruttoreaktion $\mathrm{O}_2 + \mathrm{O}^{2-} + \mathrm{X} \rightarrow \mathrm{X}^+ + 3\,\mathrm{O}^-$ unmittelbar hätte anschreiben können.

Ist

$$4 A \varkappa' \frac{3\gamma_1 + \gamma_3}{(\gamma_1 + \gamma_3)^2(\gamma_2 + 2\gamma_4)} \gg 1,$$

so wird

$$\eta \doteq \sqrt{\frac{A}{\varkappa'} \frac{3\gamma_1 + \gamma_3}{\gamma_2 + 2\gamma_4}}$$

$$v \doteq \Gamma_3 \frac{[\mathrm{Y}]}{[\mathrm{H}^+]} \sqrt{p \frac{3k_1[\mathrm{X}] + k_3[\mathrm{X}^+]}{k_2[\mathrm{X}] + 2k_4[\mathrm{Y}]}}$$

$$v_{\gamma_3 \doteq 0}\,(= v_{t=0}^{6}) \Gamma_4 \frac{[\mathrm{Y}]}{[\mathrm{H}^+]} \sqrt{p \frac{[\mathrm{X}]}{k_2[\mathrm{X}] + 2k_4[\mathrm{Y}]}};$$

[6] Sofern $[\mathrm{X}^+]_{t=0} = 0$.
[7] $K = 4\varkappa\varkappa' K_w$, wo $K_w = [\mathrm{H}^+]^2[\mathrm{O}^{2-}]$.
[8] Die Γ bedeuten die bezüglichen Proportionalitätskonstanten.

ist außerdem $\varphi \ll 1$, so wird

$$v_{\gamma_3 \doteq 0;\ \varphi \ll 1}\ (= v^{6}_{t=0}) \doteq \gamma_4 \sqrt{\frac{A}{\varkappa'} \frac{3\gamma_1}{2\gamma_4}} \doteq \sqrt{\frac{A}{\varkappa'} \frac{3}{2} \gamma_1 \gamma_4} =$$

$$\doteq \Gamma_5 \frac{1}{[H^+]} \sqrt{p}\,[X]\,[Y].$$

Zusammenfassung.

In Anlehnung an den für Oxydation durch Sauerstoff erwogenen Mechanismus[1] wird der Mechanismus der Polymerisierbarkeit durch Sauerstoff[9] in seinen Hauptlinien entwickelt.

---

[9] Ein Beispiel einer solchen Polymerisation glaube ich in einer jüngst erschienenen Arbeit „Über die Polymerisation von Vinylverbindungen durch das Sulfit-Radikal" (*B. Dudley Sully*, J. chem. Soc. London **1950**, 1498) zu sehen, obwohl der Verfasser, wie der Titel besagt, das polymerisierende Agens dem Sulfit und nicht (auch) dem — wenn auch nur in Spuren vorliegenden — Sauerstoff zuschreibt. Es scheint mir hier im wesentlichen eine Analogie zu der von mir seinerzeit empfohlenen Polymerisierungsreaktion $H_2O_2 + Na_2S_2O_3 + Cu^{2+}$ [*E. Abel*, Mh. Chem. **80**, 186 (1949)] vorzuliegen.

Der Szilard-Chalmers-Effekt an den Sauerstoffsäuren des Arsens.

Von

H. Müller und **E. Broda.**

Aus dem II. Physikalischen Institut und dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 2. Sept. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 12. Okt. 1950.)

Die Ausbeute beim *Szilard-Chalmers*-Effekt am Permanganation ist durch die Sekundärreaktionen bestimmt[1, 2]. Die Sekundärreaktionen erfolgen definitionsgemäß, nachdem die Verteilung von Masse, Ladung und Energie auf die Bruchstücke des Ions beendet ist. Wir haben nun untersucht, ob dies auch für Arsenat- und Arsenition zutrifft. In einer Arbeit *Libbys*[1] findet sich ein kurzer Hinweis, daß dies nicht der Fall ist. Vielmehr soll nach *Libby* die Verteilung des Radioarsens (As*) auf eine 3- und eine 5wertige Fraktion von dem pH-Wert der Lösung unabhängig sein; die Sekundärreaktionen müßten sich aber durch eine Änderung der chemischen Bedingungen beeinflussen lassen, unter denen die Bestrahlung stattfindet. Wir haben nun nicht nur *pH-Wert*, sondern auch *Konzentration* und *Temperatur* variiert.

Wir bestrahlten Arsenit ($Na_2As_2O_4$ oder As_2O_3) und Arsenat (Na_2HAsO_4) mit Neutronen aus einer Radium-Beryllium-Birne von 200 Millicuries Radon-Beryllium-Äquivalent. Das natürliche Arsen, das nur aus dem Isotop ^{75}As besteht, geht durch Einfang in das β-aktive Isotop ^{76}As (Halbwertszeit 26,75 Stdn., Strahlungsenergie 3,14 MeV) über. Bei allen Versuchen mit wäßrigen Lösungen überwog bei weitem der Einfluß der langsamen Neutronen.

Das Arsenat in der bestrahlten wäßrigen Lösung wurde in eine As^V- und eine As^{III}-Fraktion geteilt[3]. Das As^V wurde, gegebenenfalls nach Zusatz

[1] *W. F. Libby*, J. Amer. chem. Soc. **62**, 1930 (1940).
[2] *W. Rieder, J. Erber* und *E. Broda*, Mh. Chem. **81**, 657 (1950).
[3] *J. N. Wilson* und *R. G. Dickinson*, J. Amer. chem. Soc. **59**, 1358 (1937).

von inaktivem Arsenat als Träger, mit Magnesiamixtur ausgefällt und dann nach Abheben vom Filter durch Glühen in Pyroarsenat übergeführt. In dieser Form wurde mit dem *Geiger-Müller*-Zählrohr und Verstärker die Aktivität gemessen. Die vom As^V befreite Lösung konnte mit H_2O_2 oxydiert werden und dann ebenfalls mit Magnesiamixtur behandelt werden; auf diese Weise konnte der Teil des As* bestimmt werden, der nach der Bestrahlung in 3wertigem Zustand vorlag. In anderen Fällen wurde die Aktivität des As^V mit der in einem anderen Teil der Lösung bestimmten Gesamtaktivität $As^V + As^{III}$ verglichen. Bei Experimenten mit festen Substanzen wurden diese nach der Bestrahlung in destilliertem Wasser aufgelöst und dann wie beschrieben aufgearbeitet. Die Gewichte der zur Messung gelangenden Präparate (1 g/3,14 cm^2) waren innerhalb $\pm$ 5% konstant, doch wurde eine kleine empirische Korrektur für die mit dem Gewicht wechselnde Selbstabsorption der β-Strahlung angewendet. Die Versuchsergebnisse werden durch die „Retention" ausgedrückt. Diese ist als der Bruchteil der Gesamtaktivität definiert, der in der ursprünglichen Oxydationsstufe des zur Bestrahlung kommenden As verbleibt.

In wäßriger Lösung findet selbst bei 100° C kein Austausch Arsenit-Arsenat statt[3]. Dagegen können die Resultate durch strahlungschemische Oxydation von gewichtslosem As^{*III} — durch die Gammastrahlung des Radiums — verfälscht werden. Die Oxydation kann aber durch Zusatz einer kleinen Menge (zirka 1% des As) von inaktivem As^{III}, das dann als Antioxydans wirkt, völlig unterbunden werden[4]. Dagegen erfolgt, wie besondere Versuche zeigten (Stehenlassen der bestrahlten Lösung an der Luft), innerhalb der Genauigkeit der Versuche keine Oxydation von gewichtslosem Arsen durch Luftsauerstoff. Auch *Haissinsky* und *Lefort*[5] haben gefunden, daß (wägbare Mengen) Arsenit durch (massive Dosen) Röntgenstrahlen strahlungschemisch oxydiert werden.

Wir fanden im Einklang mit *Libby*, daß die Retention bei Verwendung von Arsenit- bzw. Arsenatlösungen nur wenig von den Versuchsbedingungen (Konzentration, pH-Wert, Temperatur) abhängt (Tabelle 1, Abb. 1, 2). Allerdings stimmen unsere Zahlenwerte nicht immer mit denen *Libbys* überein, insbesondere nicht für As^V-Lösung. Auffällig ist, daß bei Bestrahlung von Lösungen die Retentionen beim As^{III} und As^V nach unseren Ergebnissen anscheinend komplementär sind, das heißt, daß in beiden Fällen ein gleicher Bruchteil an As^{*III} (85%) bzw. As^{*V} (15%) erscheint. Aus der Unempfindlichkeit der Retention gegen die Versuchsbedingungen ist zu schließen, daß über die Wertigkeit des As* schon entschieden ist, bevor die Bruchstücke des

Tabelle 1.

Konzentration		Retention (%)
As^V	0,015 m	14,4
	0,05 m	15,4
	0,15 m	15,4
	0,40 m	16,3
	0,75 m	15,6
As^{III}	0,032 m	87,4
	0,24 m	88,5

[4] *E. Broda* und *H. Müller*, Mh. Chem. **81**, 458 (1950).
[5] *M. Haissinsky* und *M. Lefort*, C. r. Acad. Sci. Paris **230**, 534 (1950).

Ions mit umgebenden Molekülen zur Reaktion kommen. Im Gegensatz zum Fall des MnO_4^- ist also hier die *Primär*reaktion ausbeutebestimmend.

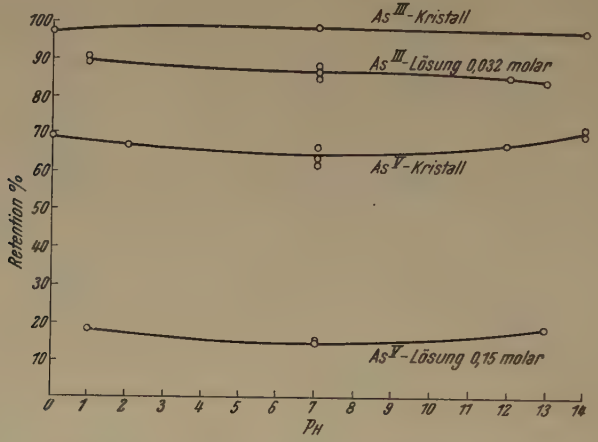


Abb. 1. Retention als Funktion des pH-Wertes. Langsame Neutronen. (pH wurde durch Zusatz von HNO_3 bzw. NaOH eingestellt.)

Wenn tatsächlich die Primärreaktion retentionsbestimmend ist, muß auch erwartet werden, daß die Retention — wieder im Gegensatz zum Falle des MnO_4^- — von der Energie der Primärreaktion abhängt[2, 6, 7]. Diese Energie kann nun durch Verwendung schneller Neutronen um mehrere Größenordnungen gesteigert werden[8].

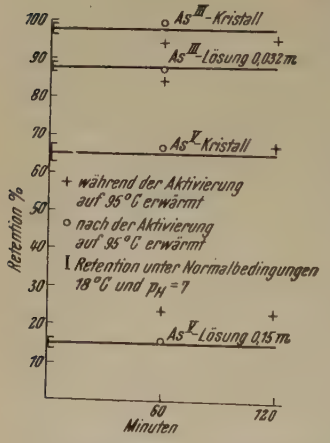


Abb. 2. Retention als Funktion der Temperatur und der Erwärmungsdauer. Langsame Neutronen.

Zur Nachprüfung wurde die *Rieder*sche Anordnung benützt[6]. Die schnellen Neutronen von der Quelle trafen innerhalb eines mit Cadmium und Bor ausgekleideten Behälters unmittelbar auf Preßlinge aus festem Natriumarsenit bzw. -arsenat. Nach der Bestrahlung wurden sie in Wasser gelöst. Die Lösung wurde, wie oben beschrieben, aufgearbeitet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 wiedergegeben. Daß tatsächlich die Aktivierung unter diesen Bedingungen auf schnelle Neutronen zurückgeht, wird durch mehrere Befunde gestützt:

[6] *W. Rieder*, Acta phys. Austr., **4**, 290 (1950).

[7] *E. Broda* und *W. Rieder*, J. chem. Soc. London **1949**, S 356.

[8] *E. Broda*, J. Chim. physique **45**, 196 (1949).

1. Die Aktivität nahm (für mittlere Entfernungen Quelle—Preßling von 1,2 bis 2,5 cm) mit dem Quadrat der Entfernung von der Quelle ab, das heißt, die wirksamen Neutronen waren nicht von den Wänden usw. reflektiert worden; unter den die Quelle verlassenden Neutronen befinden sich aber nur sehr wenige langsame Neutronen[9].

2. Zwischenschaltung eines As-Metallfilters (4,9 g As/cm^2) setzte die Aktivierung nicht merklich herab, das heißt, Resonanzneutronen waren praktisch abwesend.

Tabelle 2.

	Retention (%)	
	As^{III}	As^{V}
Langsame Neutronen...	99,0	65,0
Schnelle Neutronen	90,0	74,5

3. Eine grobe Abschätzung des Absolutwertes des mittleren Einfangquerschnittes der Neutronen aus dem Absolutwert der Aktivität und der Zahl der von der Quelle emittierten Neutronen ergab $22{,}6 \times 10^{-27}$ cm^2; dieser Wert ist mit dem von *Hughes*, *Spatz* und *Goldstein*[10] für Neutronen von 1 MeV erhaltenen Wert von 23×10^{-27} identisch und liegt jedenfalls weit unterhalb des für thermische Neutronen geltenden Wertes von $4{,}2 \times 10^{-24}$.

Wenn man aber immerhin doch nicht ganz in Abrede stellen will, daß ein Teil der Aktivierung durch langsame Neutronen verursacht ist, so müßte man annehmen, daß der Unterschied der wahren Retention bei schnellen Neutronen gegenüber der Retention bei langsamen Neutronen in Wirklichkeit größer ist als in Tabelle 2. Bemerkenswert ist, daß die Ausbeute an As^{*V} sowohl bei Bestrahlung von As^{III} als auch bei Bestrahlung von As^{V} mit schnellen Neutronen vergrößert ist.

Die Sauerstoffsäuren des As stehen also in bezug auf ihr Verhalten beim *Szilard-Chalmers*-Effekt durchaus im Gegensatz zur Permangansäure.

Zusammenfassung.

Die Verteilung des Radioarsens über seine beiden Oxydationsstufen nach Bestrahlung von gelöstem und festem Arsenit und Arsenat mit langsamen Neutronen wurde bestimmt.

Diese Verteilung erwies sich bei Bestrahlung von Lösungen der beiden Ionen als praktisch unabhängig von der Konzentration, dem pH-Wert und der Temperatur.

---

[9] *E. Giegerl* und *E Broda*, Nature (London), im Erscheinen.

[10] *D. J. Hughes*, *W. D. B. Spatz* und *N. Goldstein*, Physical Rev. 75, 1781 (1949).

Dagegen ergab sich ein vergrößerter Anteil an Radio-As^V, wenn festes Arsenat oder Arsenit mit schnellen statt langsamen Neutronen aktiviert wurde.

Es wird geschlossen, daß im Gegensatz zu den Verhältnissen beim Permanganation die Wertigkeit des Radioarsens bereits in der Primärreaktion bestimmt wird, das heißt, während der Explosion des Ions nach Einfang des Neutrons.

Wir danken Frau Prof. *B. Karlik* für die bereitwillige Überlassung der Neutronenquelle, Herrn Prof. *L. Ebert* und Herrn Prof. *K. Przibram* für ihr Interesse an unserer Arbeit und Frl. *E. Giegerl* für freundliche Hilfe bei den Experimenten.

Über die Bildungsbedingungen einiger Xanthogenate und die Lichtabsorption der Xanthogenatgruppe.

Von

E. Treiber.

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 21. Aug. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 12. Okt. 1950).

Im Zuge einer gemeinsam mit *E. Schauenstein* durchgeführten spektrographischen Untersuchung an Viskose (Cellulosexanthogenat), über die gemeinsam an anderer Stelle berichtet wird[1], wurde eine Reihe von Xanthogenaten, insbesondere mehrwertiger Alkohole und deren Monoäther, als „Modellchromophore" hergestellt.

Nachdem Xanthogenate als Flotations- und Schädlingsbekämpfungsmittel eine gewisse Bedeutung besitzen, sollen nun an dieser Stelle einige Beobachtungen hinsichtlich der Leichtigkeit der Xanthogenatbildung aus alkoholischer Lauge und Schwefelkohlenstoff mitgeteilt werden, nachdem das auf Grund eingangs genannter Untersuchung bereits vorliegende Beobachtungsmaterial durch mehrere Versuche ergänzt wurde.

Gleichzeitig wurde untersucht, ob nicht gewisse Reaktionseigentümlichkeiten unter Umständen mit eventuellen Veränderungen im Absorptionsspektrum symbat gehen. Darüber hinaus bot aber vor allem das Absorptionsspektrum ein scharfes Kriterium sowohl zur Identifizierung und Reinheitsprüfung der in der Literatur nicht beschriebenen Substanzen, als auch ein Mittel zum Nachweis von Veränderungen, die die oft recht instabilen Verbindungen erleiden. Das so zustande gekommene Untersuchungsmaterial ermöglichte gleichzeitig eine befriedigende Deutung der Absorptionsmaxima und deren Zuordnung zu den einzelnen Bindungen bzw. Bindungssystemen.

[1] *E. Schauenstein* und *E. Treiber*, Melliand Textilber. (im Druck).

Herstellungsverfahren und Identifizierung der Xanthogenate.

Die einfachste Methode zur Herstellung von (Kalium-) Xanthogenaten, die auch mehrere Patente zum Inhalt haben[2], besteht in der Vorschrift, Schwefelkohlenstoff unter Kühlung in alkohol. Kalilauge einzurühren. Je nach den Löslichkeits- bzw. Abscheidungsbedingungen verwendet man Molverhältnisse KOH (zweckmäßig fein gepulvert) zu Alkohol von 0,16 bis 1,1 und Schwefelkohlenstoff zu KOH von 1,2 bis 1,5[3]. Im allgemeinen vollzieht sich die Reaktion unter deutlicher Erwärmung ziemlich rasch, wobei das Xanthogenat meist in fester Form entsteht und durch Äther vollständig abgeschieden werden kann.

Die Untersuchung beschränkte sich auf die genannte Darstellungsmethode; ferner wurden einheitlich stets die Kalisalze hergestellt, obwohl sie in einigen Fällen noch leichter löslich sind als die Na-Salze[4], die jedoch gemäß den Arbeiten von *Kesskjula* und Mitarbeitern[3] leichter Mutterlauge adsorbieren und in der Wärme zersetzlicher sein sollen als die analogen K-Salze. (*Atsuki* und *Takata*[4] finden im allgemeinen größere Zersetzlichkeit mit steigendem Atomgewicht des ionogen gebundenen Metalls.)

Zum qualitativen Nachweis der gebildeten Xanthogenate eignete sich von den bekannten Fällungsreaktionen mit Schwermetallsalzen (gelbes Cu(I)-Xanthogenat, grünes bis schwarzgrünes Co-Xanthogenat[4] und die auf Zugabe verdünnter Säure zu Molybdaten rasch rot bis rotviolett werdende Fällung von Mo[5] am besten jene der Kobaltsalze[5a]. Die schmutzig-schwarzgrüne bis dunkelgrüne Fällung ist in Äther ausschüttelbar, der dabei eine reine intensiv grüne Farbe annimmt (gleichfalls ausschüttelbar ist der Mo-Niederschlag, nicht aber das gelbe Cu-Xanthogenat).

Absorptionsspektrographisch lassen sich die Xanthogenate an zwei charakteristischen Maxima im UV erkennen (vgl. Abb. 1), die bei allen untersuchten Substanzen sowohl hinsichtlich Intensität wie auch Frequenzlage sich praktisch als konstant erwiesen (siehe Tabelle 1). Auf diese Weise konnte z. B. nachgewiesen werden, daß der α-Monomethylglycerin-

---

[2] Vgl. z. B. A. P. 2024923 vom 7. April 1932 oder Aust. P. 15859/1934 vom 9. Jan. 1934; siehe ferner *C. Bruchhold*, Engng. Min. J. **125**, 338 (1928).

[3] Vgl. *I. J. Kesskjula, S. B. Fajerman, Ch. I. Kondratjew* und *E. L. Gontscharowa*, Chem. Zbl. **1938 I**, 1454; ferner *I. J. Kesskjula, S. B. Fajerman, Ch. I. Kondratjew, E. L. Gontscharowa, R. M. Ssorokina* und *K. K. Tschewytschalowa*, Chem. Zbl. **1938 I**, 1455.

[4] *K. Atsuki* und *T. Takata*, Cellulose Ind. **15**, 69 (1939).

[5] *P. Siewert*, Z. ges. Naturwiss. **23**, 5 (1864). — *Th. Grosset*, Ann. Soc. sci. Bruxelles, Ser. B **53**, 16 (1933).

[5a] Über die Natur der Kobaltverbindung (Co-III-Salz?) vgl. *J. V. Dubsky*, J. prakt. Chem. [2] **93**, 142 (1916).

äther ein (Mono-) Xanthogenat liefert und 1,4-Butylenglykol nur mit einer OH-Gruppe bei den gewählten Bedingungen in Reaktion tritt[5b].

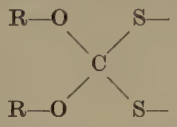
Der Verlauf der Reaktion bei Anwendung einwertiger Alkohole.

Von primären und sekundären Alkoholen wird nach der hier stets angewandten Herstellungsmethode sehr leicht und mit guter Ausbeute das betreffende Xanthogenat erhalten. Tertiärer Butylalkohol reagierte nicht[5b, 13a].

Was die Leichtigkeit betrifft, mit der diese Verbindungen auf genanntem Wege erhalten wurden, entspricht diese ganz den üblichen Veresterungsbedingungen in dem Sinne, daß die Alkohole in der Reihenfolge: primär, sekundär, tertiär schwerer verestert werden *(Menschutkin, Schwab)*. In Übereinstimmung mit den Angaben von *Atsuki* und *Takata*[6] sowie *Kesskjula* und Mitarbeiter[3] ergeben tertiäre Alkohole kein Xanthogenat; von den tertiären Alkoholen sind solche gemäß Patentvorschriften[7] nur bei längerem Kochen unter Rückfluß zu erhalten. Bei den sekundären Alkoholen werden noch Nebenreaktionen beobachtet[3], die im wesentlichen gleich jeder Xanthogenatbildung in wäßriger Lösung[8] zu Trithiokarbonat führen.

Die erhaltenen Xanthogenate von Methyl-, Äthyl-, Isopropyl- und n-Butylalkohol, Cyclohexanol und n-Hexylalkohol (primär) sind blaßgelbe Nadeln.

K-Cyclohexanolxanthogenat zersetzt sich unter Trübung der Lösung rasch mit Wasser, so daß sein Absorptionsspektrum nur in Alkohol bzw. in verd. Alkohol (30%ig) bei überschüssiger Lauge aufgenommen werden konnte (Abb. 1b, Kurve 4 und 5). Die Diskrepanz zwischen der ersten Bande beider Spektren dürfte bereits auf die beginnende Zersetzung zurückzuführen sein. Die Extinktionserhöhung kann jedoch weder von einer eventuellen Disulfidbildung (Abb. 3, Kurve 3) noch von einer Reaktion im Sinne einer Bildung von



— wie dies öfter angenommen wird — durch den Überschuß an Lauge herrühren, da auch eine Lösung von Amylxanthogenat in 10%iger Kalilauge (Abb. 1a, Kurve 2a) nur eine geringfügige Extinktionserhöhung bei praktisch konstanter Absorption der Thiocarbonylgruppe aufweist. Der beobachtete Effekt hängt möglicherweise mit einer einsetzenden Trithiocarbonatbildung infolge der Zersetzung zusammen[9].

Die zuletzt genannte Erhöhung beim Amylxanthogenat durch starke Lauge im Ausmaß von etwa 0,08 log ε-Einheiten ist auf der Basis eines Dissoziationseffektes allein nicht leicht deutbar, da bei der hohen K-Ionenkonzentration die Dissoziation wieder zurückgedrängt wird. (Übrigens zeigt Kaliumxanthogenat, unmittelbar nach Zugabe der notwendigen Säure bei einem pH-Wert von 5 bis 6 aufgenommen, keine veränderte Absorption gegenüber der Kurve 1 in Abb. 1.)

[5b] Vgl. *Th. Lieser* und *W. Nagel*, Liebigs Ann. **495**, 235 (1932).

[6] *K. Atsuki* und *T. Takata*, Cellulose Ind. **16**, 21 (1940).

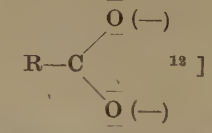
[7] Vgl. A. P. 2024923, 2024925 und 1854525.

[8] *B. Holmberg*, Svensk kem. Tidskr. **41**, 249 (1929).

[9] Vgl. *T. C. Teylor* und *A. F. Knoll*, Trans. Amer. Inst. min. metallurg. Engr. **112**, 382 (1935).

Ein Vergleich zwischen Dithioessigsäure und deren Ammoniumsalz[10] bzw. zwischen Xanthogensäureester, Xanthogensäure (die in ihrer Stärke etwa zwischen Mono- und Dichloressigsäure liegt) und K-Xanthogenat beweist, daß nicht nur die steigende Dissoziationsfähigkeit die Absorption beeinflußen kann, sondern auch der Salzbildungseffekt an und für sich, wie dies ja meist zu beobachten ist[11].

Schließlich könnte — von reinen Salzbildungseffekten abgesehen [wie auch von der auf Grund des absorptionsmäßigen Verhaltens kaum zutreffenden Aufspaltung der C=S-Gruppe (man vergleiche beispielsweise das Verschwinden der C=O-Absorption in den fettsauren Salzen bloß durch das Auftreten der mesomeren Form „A“)



— noch eine nebenvalenzmäßige Bindung von MeOH an die Thiocarbonylgruppe, wie dies für die Primärreaktion der Addition von Alkali an Cellulosexanthogenat von *Rassow* und *Aehnelt*[13] angenommen wurde, nicht ausgeschlossen sein. Auf alle Fälle scheint sich auch hier die Unterschiedlichkeit zwischen der Carbonyl- und Thiocarbonylgruppe — auf die schon mehrfach hingewiesen wurde[12] — zu bestätigen (vgl. S. 61).

Die Verbindung des Isoamylalkohols kristallisiert in Schuppen; jene des Stearylalkohols stellt eine nahezu weiße Kristallmasse (aus Alkohol; Nadeln?) dar.

Absorptionskurven wurden von Äthyl-, Amyl-, Stearyl-, Isopropyl- und Cyclohexanolxanthogenat aufgenommen (Abb. 1).

Der Reaktionsverlauf bei Anwendung mehrwertiger Alkohole und deren Monoäther.

Von den Glykolen reagierte 1,2-Äthylenglykol praktisch kaum[13a]. Daß sich geringe Mengen Xanthogenat gebildet hatten, konnte qualitativ mittels der beschriebenen Co-Reaktion nachgewiesen werden. Nach *Kossternaja*[14] tritt selbst beim Erwärmen nur ein sehr unvollständiger Umsatz ein und der Ester kann so nicht rein dargestellt werden. Um geringes besser gestaltete sich die Reaktion mit 1,2-Propylenglykol und 1,3-Butylenglykol. Hingegen reagierte relativ gut 1,4-Butylenglykol bei der angewandten Herstellungsvorschrift. Das erhaltene Monoxanthogenat stellt blaßgelbe kleine, außerordentlich leicht in Alkohol lösliche Nadeln dar. (Bei der Abscheidung

[10] *A. Hantzsch* und *W. Bucerius*, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 793 (1926).
[11] Vgl. *A. Hantzsch*, Z. Elektrochem. **30**, 194 (1924).
[12] *H. Mohler*, Das Absorptionsspektrum der chemischen Bindung. Jena. 1943. Hinsichtlich der Absorption organischer Schwefelverbindungen siehe auch: *J. E. Baer* und *M. Carmack*, J. Amer. chem. Soc. **71**, 1215 (1949); *E. A. Fehnel* und *M. Carmack*, J. Amer. chem. Soc. **71**, 84 (1949).
[13] *B. Rassow* und *W. Aehnelt*, Cellulosechemie **10**, 10 (1929).
[13a] Vgl. *J. V. Dubsky*, J. prakt. Chem. [2] **103**, 109 (1921).
[14] *A. F. Kossternaja*, Chem. Zbl. **1939 II**, 375.

des Rohproduktes erwies sich bei allen Xanthogenaten aus mehrwertigen Alkoholen das Abpressen auf Ton als wertvolle Hilfe, um die Fällung von den in Äther unlöslichen, nicht in Reaktion getretenen öligen Glykolen usw. zu trennen.) Pinakon als ditertiärer Alkohol reagierte nicht.

Von den Glykolmonoäthern wurde der Monoäthyläther des Äthylenglykols zur Reaktion gebracht. Die Reaktion erfolgte lebhaft und glatt. Die Substanz kristallisiert in hellgelben Blättchen. Das Absorptionsspektrum zeigt Abb. 2, Kurve 1[1]. Diäthylenglykol reagierte jedoch nicht.

Glycerin als Vertreter eines dreiwertigen Alkohols tritt nicht in Reaktion und *Löbisch* und *Looss*[15] konnten erst bei höheren Temperaturen unter Druck ein Produkt erhalten, das sie als Xanthogenat identifizieren. α-Monomethylglycerinäther hingegen reagiert unter lebhafter Erwärmung glatt[15a]. Die Substanz ist jedoch recht empfindlich (vgl. auch[15]), insbesondere in Lösung und beim Erwärmen, und geht in ein gelbes Öl über. Das Absorptionsspektrum dieses Zersetzungsproduktes zeigt eine starke Erhöhung der ersten Bande (1. Bande: $\nu' = 2640\ \mathrm{mm}^{-1}$, $\varepsilon = 2{,}76$; 2. Bande: $\nu' = 3230\ \mathrm{mm}^{-1}$, $\varepsilon = 3{,}22$). Da dieses Produkt kaum von einheitlicher Konstitution ist, ist eine Diskussion der Absorption kaum möglich. Möglicherweise handelt es sich um eine Überlagerung der Absorption von Xanthogendisulfid (dafür würde die ölige Konsistenz sprechen[16]) und Perthiocarbonat oder von thioanhydridartigen Zersetzungsprodukten, die (siehe Abb. 3, Kurve 6) eine stark erhöhte Vorbande bei etwas erniedrigter Hauptbande zeigen.

Die UV-Absorption der Xanthogenatgruppe.

Von den primären Alkoholxanthogenaten wurden als Beispiele lediglich das Äthyl- und Isoamylxanthogenat vollständig aufgenommen, da bereits *Atsuki* und *Takata*[17] sowie andere Autoren die Absorption einer Reihe von Xanthogenaten primärer Alkohole nach der *Hartley-Baly*-Methode wiedergeben. Nachdem die Genauigkeit der *Hartley-Baly*-Methode kleiner ist als die der hier angewandten Methode der Vergleichsspektren mit einer zentrisch rotierenden *Pool*schen Sektorblende und die 3. kurzwellige Bande in keinem Fall bisher vermessen wurde, werden die genannten Stoffe in der nunmehr üblichen Darstellung — Logarithmus des molaren Extinktionskoeffizienten gegen die Wellenzahl ($1/\lambda$) aufgetragen — vollständig wiedergegeben (Abb. 1a). In Abb. 1b sind die Absorptionskurven der beiden dargestellten sekundären Alkoholxanthogenate (aus Isopropylalkohol und Cyclohexanol) abgebildet und schließlich in Abb. 2 die K-Xanthogenate des Glykol-[1] und Glycerinmonoäthers.

In allen Fällen bleibt nahezu innerhalb der Fehlergrenze die Hauptabsorptionsbande (2. Bande) sowohl in der Höhe als auch Frequenzlage gleich, wie Tabelle 1 zeigt:

---

[15] *W. F. Löbisch* und *A. Looss*, Mh. Chem. **2**, 372 (1881).
[15a] Vgl. *E. Berl* und *J. Bitter*, Cellulosechemie **7**, 137 (1926).
[16] *A. Cambron* und *G. S. Whitby*, Canad. J. Res. **2**, 144 (1930).
[17] *K. Atsuki* und *T. Takata*, Cellulosechemie **19**, 114, 132 (1941).

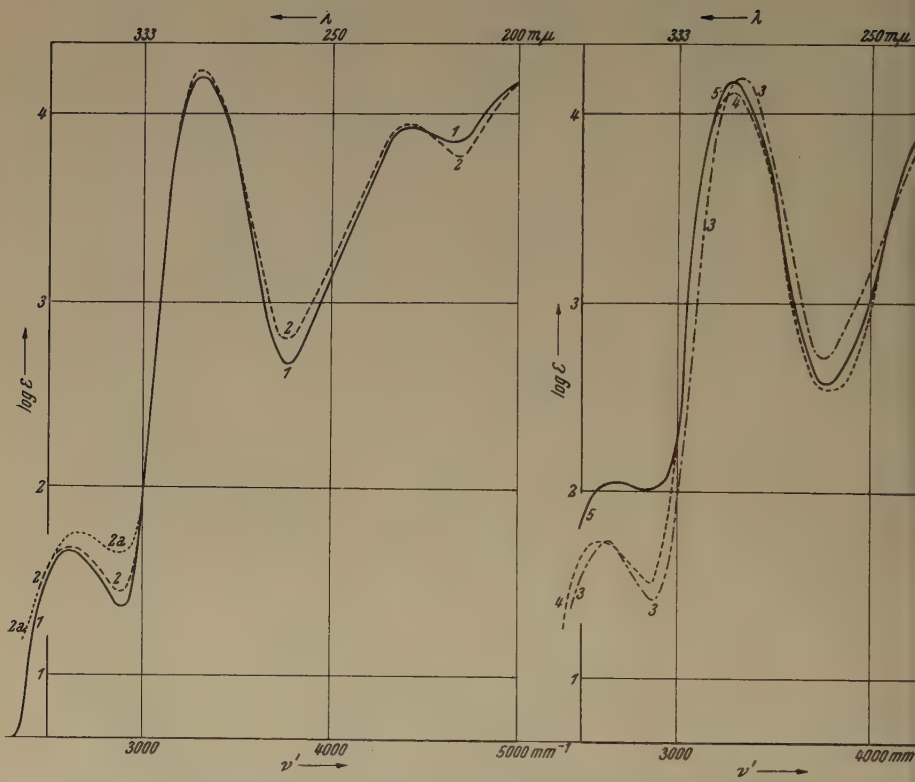


Abb. 1 a, b. UV-Absorption der Xanthogenate einwertiger Alkohole.
Kurve 1: K-Äthylxanthogenat in 0,05 n KOH.
Kurve 2: K-Amylxanthogenat 0,05 n KOH.
Kurve 2 a: K-Amylxanthogenat in 10prozentiger KOH.
Kurve 3: K-Isopropylxanthogenat in Wasser.
Kurve 4: K-Xanthogenat des Cyclohexanols in Alkohol.
Kurve 5: K-Xanthogenat des Cyclohexanols in 30prozentigem Alkohol, ~ 0,03 n NaOH.

Tabelle 1.

	log ε	ν'
K-Äthylxanthogenat	4,19	3315
K-Isoamylxanthogenat	4,22	3315
K-Stearylxanthogenat	4,16	3320
K-Isopropylxanthogenat	4,18	3320
K-Cyclohexanolxanthogenat	4,16	3280
K-Xanthogenat, d-1,4-Butylenglykol	4,14	3340
„ d-Monoäthylglykoläther	4,19	3330
„ d-α-Monomethylglycerinäther	4,15	3300
Mittelwert ...	4,17	3315

Diese sehr selektive Absorptionsbande, die z. B. in der Dithioessigsäure (Abb. 3, Kurve 1), ihrem Ester[18] und in den Trithiokohlensäureestern ebenfalls markant auftritt, gehört zweifellos der Bindung $\diagdown C{=}S \diagup$ an. Dieselbe Bande, nur nicht durch den Einfluß der unmittelbar am selben C-Atom sitzenden dissoziierbaren Bindung —S—Me nach rot verschoben, zeigt der Xanthogensäureester (Abb. 3, Kurve 2), die Thiokarbamidsäure[10] und das Xanthogendisulfid (Dixanthogen; Abb. 3, Kurve 3); hingegen zeigt CS_2 dieselbe Bande durch den Einfluß der beiden gekoppelten C=S-Bindungen noch stärker nach rot verschoben, aber in der Extinktion stark erniedrigt. Bei der freien Xanthogensäure, die zweifellos schwächer dissoziiert und sicher durch die Bindung —S—H anders beeinflußt wird, ist diese Bande geringfügig nach kürzeren Wellen verschoben.

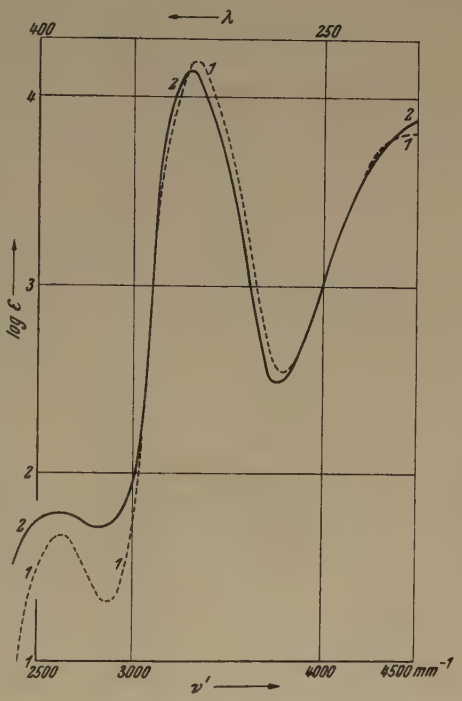
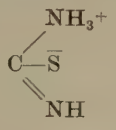


Abb. 2. UV-Absorption der Xanthogenate von Monoäthern mehrwertiger Alkohole.
Kurve 1: K-Xanthogenat des Glykolmonoäthyläthers in 0,05 n KOH nach *Schauenstein* und *Treiber*[1].
Kurve 2: K-Xanthogenat des α-Monomethylglycerinäthers in 0,05 n KOH.

Leider steht kein Modellkörper für den reinen $\diagdown C{=}S \diagup$-Chromophor zur Verfügung, da bekanntlich Thioketone nicht darstellbar sind. Auch Thioharnstoff ist hier keineswegs als Modell brauchbar; die Absorptionskurve ist beispielsweise nur mit der von *A. Werner* vertretenen Auffassung in Einklang zu bringen, der dem Thioharnstoff die Konstitution



zuschreibt[19].

Die kurzwellige Bande bei zirka 4420 mm^{-1} finden wir auch beim

[18] *A. Burawoy*, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 3155 (1930).

[19] Siehe z. B. *W. Schlenk*, Ausführliches Lehrbuch der organischen Chemie, S. 589. Wien. 1932.

Natriumsulfid und — etwas stärker gegen das *Schuman*-Gebiet verschoben — bei Schwefelwasserstoff, Merkaptan (mit einer Inflexion bei 4440 mm^{-1}), Merkaptid (mit stark bathochrom verschobenem an-

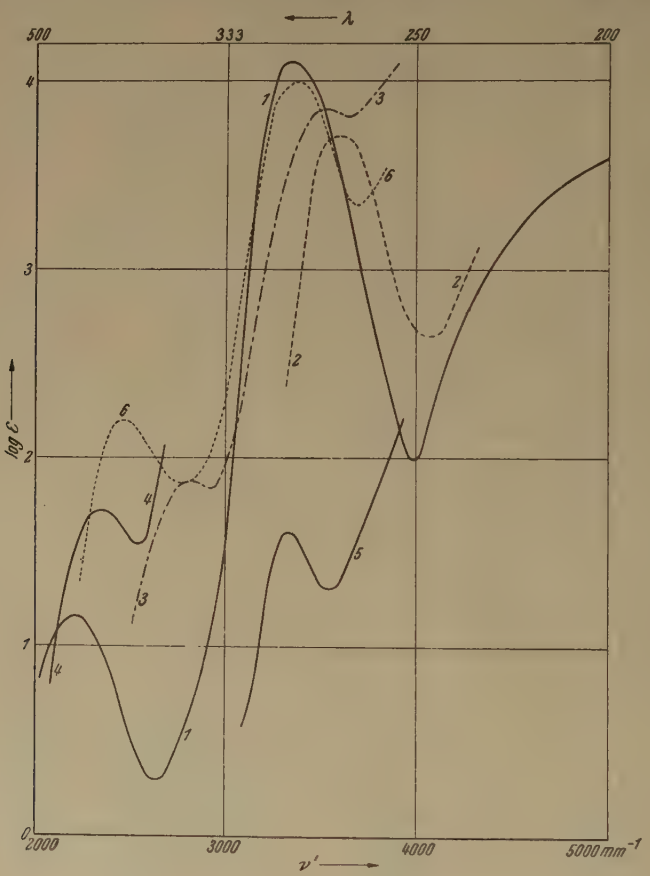


Abb. 3. UV-Absorption einiger Modellkörper.
Kurve 1: Dithioessigsäure CH_3CSSH nach *Hantzsch* und *Bucerius*[10].
Kurve 2: Xanthogensäureäthylester $C_2H_5OCS—S—C_2H_5$ nach *Schwedler*[25].
Kurve 3: Xanthogendisulfid $(C_2H_5OCS—S—)_2$ in Alkohol.
Kurve 4: Trithiokohlensäureester (Kaliumäthyltrithiocarbonat) $S=C.SC_2H_5$. (SK) nach *Atsuki* und *Takata*[17]. Vgl. ferner *Halban*, *Mackert* und *Ott*[26].
Kurve 5: Thiolkohlensäure-O-Äthylester ($C_2H_5OCO.SK$) in Wasser.
Kurve 6: Xanthogensäureanhydrid ($C_2H_5OCS.S.CS.OC_2H_5$) nach *Hantzsch* und *Scharf*[22] (Extinktionskoeffizient korrigiert auf Grund eines Vergleiches der Xanthogenatabsorption!).

steigendem Ast) und Diäthylsulfid (mit Vorbande bei etwa 4650 mm^{-1})[12] und dürfte somit der Bindung —S— bzw. $—\bar{S}^{(-)}—Me^{(+)}$ angehören.

Die erste Bande, die Vorbande bei etwa 2640 mm^{-1} darf wohl nicht ohne weiteres einfach dem gesamten System S=C—S— zuge-

schrieben werden[17]; das Auftreten dieser Absorption beruht aller Wahrscheinlichkeit auf einem verbotenen Übergang der C=S—-Gruppe. Natürlich wird die Übergangswahrscheinlichkeit von dem am C-Atom sitzenden Rest abhängen. Man findet diese Vorbande z. B. in der Absorption der Dithioessigsäure, dem Trithiokohlensäureester (Abb. 3, Kurve 4), dem Xanthogendisulfid und nach *Hantzsch* auch bei der freien Xanthogensäure, hingegen nicht bei dem hier vermessenen Thiolkohlensäure-O-äthylester (Abb. 3, Kurve 5) mit dem chromophoren System —O—CO—S—. Auch hier scheint sich die Tatsache auszudrücken, daß die Thiocarbonylgruppe von anderer Struktur ist als die Carbonylgruppe[12]. (Die Bande bei 3330 mm^{-1} ist die analog der C=S-Absorption bathochrom verschobene C=O-Absorption. Selbst das Ausmaß der Rotverschiebung stimmt befriedigend überein.) Schließlich wird noch der Thiokohlensäuredialkylester von *Debus*[20] als farblose Flüssigkeit beschrieben und *Hantzsch*[18] findet in der Absorption keine Vorbande[21]. Hingegen zeigt das Xanthogensäureanhydrid C_2H_5—O—CS—S—CS—O—C_2H_5 nach *Hantzsch*[22] (Abb. 3, Kurve 6) wieder eine schwach nach rot verschobene und stark erhöhte Vorbande (wohl auch durch die „Konjugation").

Durch den an das folgende S-Atom gebundenen Rest (H, Me, R) wird die Vorbande in ihrer Absorption beeinflußt. Als freie Säure zeigt sie z. B. die niedrigste, in starker Lauge die stärkste Absorption (siehe auch S. 55).

Schließlich kann noch das weitere Ansteigen der Absorption des Xanthogendisulfids ab 3600 mm^{-1} der vorhandenen —S—S-Bindung zugeschrieben werden, die bei etwa 4000 mm^{-1} absorbiert[12].

Präparate (Ausgangsstoffe und Modellkörper).

Die Alkohole waren sämtlich analysenreine Substanzen von Merck, Schering bzw. Mallinckrodt. Stearylalkohol wurde liebenswürdigerweise von der Cyclo-Chemicals-Ltd., London, zur Verfügung gestellt. Der Glykoläther war ein technisches Produkt und wurde durch wiederholtes Fraktionieren gereinigt. Die Propylen- bzw. Butylenglykole stammten aus dem Forschungslabor der I. G.

Der α-Monomethylglycerinäther wurde nach einer Vorschrift von *Grün* und *Bockisch*[23] durch Umsetzen des α-Monochlorhydrins mit Natriumalkoholat in Methylalkohol dargestellt. Das α-Monochlorhydrin wurde nach

---

[20] *H. Debus*, Liebigs Ann. Chem. **75**, 121 (1850).

[21] *J. E. Purvis*, *H. O. Jones* und *H. S. Tasker* [J. chem. Soc. London **97**, 2287 (1910)] beschreiben allerdings auch Verbindungen mit der chromophoren Gruppe SC(O—)(O—) als schwach gelb.

[22] *A. Hantzsch* und *E. Scharf*, Ber. dtsch. chem. Ges. **46**, 3570 (1913).

[23] *A. Grün* und *F. Bockisch*, Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 3465 (1909).

einer Patentvorschrift[24] aus 81 g reinem, bidestillierten Glycerin, 90 ccm HCl der Dichte 1,195 und 16 ccm Eisessig beim 10stündigen Erhitzen am Wasserbad mit aufgesetztem Rohr erhalten.

Xanthogendisulfid (Dixanthogen) wurde durch Versetzen von 8 g Kaliumxanthogenat und 4 g Natriumnitrit in 100 ccm Wasser unterhalb 4° C mit 15 ccm 25%iger Schwefelsäure gemäß den Angaben von *Cambron*[16] dargestellt.

Kalium-S-thiolkohlensäure-O-äthylester wurde durch Einleiten von COS (aus KCNS und Schwefelsäure) in konz. alkohol. KOH bei tiefer Temperatur erhalten.

Alle Substanzen wurden zur Aufnahme wiederholt unter Zusatz von Aktivkohle umkristallisiert.

Zusammenfassung.

Es wurden 10 Xanthogenate rein dargestellt und die Bildungsbedingungen der Xanthogenate beim Eintragen von Schwefelkohlenstoff in Alkohol, versetzt mit gepulvertem Kaliumhydroxyd, an 16 Beispielen untersucht. Bei den einwertigen Alkoholen sinkt die Reaktionsbereitschaft im Sinne der Veresterungsregel von *Menschutkin* und *Schwab* in der Reihenfolge: primär, sekundär und tertiär. Während die Reaktion zwischen primären und sekundären Alkoholen nur schwach differenziert ist, besteht ein großer Unterschied in der Reaktion tertiärer Alkohole, die unter diesen Bedingungen nicht reagierten.

Mehrwertige Alkohole reagierten ebenfalls nicht oder nur sehr unvollständig; erst bei der 1,4-Stellung primärer OH-Gruppen trat wieder relativ leicht die Reaktion ein. Sofort vollzog sich — wenngleich mit Nebenprodukten wie bei den sekundären Alkoholen — die Reaktion, wenn eine Hydroxylgruppe verätherт war, und zwar sowohl beim Monoäther des Äthylenglykols als auch des Glycerins (nicht hingegen beim Diäthylenglykol).

Nachdem die Mehrzahl der gebildeten Xanthogenate spektral nachgewiesen und analysiert wurde, reichte das Material nach entsprechender Erweiterung aus, um auch eine Zuordnung der Banden zu den einzelnen Bindungen zu treffen.

Die langwellige Vorbande kann als ein verbotener Übergang des C=S-Chromophors aufgefaßt werden. Die Hauptbande ist dem C=S-Chromophor und die kurzwellige, bei etwa 4420 mm^{-1} noch vermessene Bande der Bindung —S— bzw. —$S^{(-)}$-$Me.^{(+)}$ zuzuordnen.

Zum Schluß danke ich Herrn Prof. Dr. *O. Kratky* für Anregung und Förderung vorliegender Arbeit. Besonderer Dank gebührt ferner der Zellwolle Lenzing AG. und der Österr. Gesellschaft für Holzforschung, durch deren Unterstützung diese Arbeit durchgeführt werden konnte.

[24] *C. F. Boehringer* & Söhne, Patent Kl. 12, Nr. 197308 vom 20. Nov. 1906. (Vgl. Chem. Zbl. **1908 I**, 1655.)

[25] *H. Schwedler*, Dissertation Leipzig (1927).

[26] *H. v. Halban, A. Mackert* und *W. Ott*, Z. Elektrochem. **29**, 445 (1923).

Dampfdrucke binärer flüssiger Mischungen I.

(Stark positive Systeme.)

Von

L. Ebert, H. Tschamler und F. Kohler.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 6 Abbildungen.

(Eingelangt am 2. Sept. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 12. Okt. 1950.)

Die für eine binäre Mischung von Neutralmolekülen neben ΔH wichtigsten thermodynamischen Größen, nämlich die molare freie Enthalpie ΔG und die molare Mischungsentropie ΔS, lassen sich bekanntlich in vielen Fällen am einfachsten und sichersten aus den *Partialdampfdruckkurven* p_1 und p_2 beider Komponenten und deren Temperaturabhängigkeit ermitteln. Eine genügend sichere direkte Messung verdient, insbesondere wenn man ΔG und ΔS über einen größeren Temperaturbereich darstellen will, zweifellos den Vorzug vor jeder indirekten Ermittlung der Partialdrucke. Speziell gegen eine Berechnung der Partialdrucke aus dem Totaldruck mit Hilfe der *zweikonstantigen* Formel von *M. Margules* bestehen ernste Bedenken, die bereits an früherer Stelle an einigen Beispielen eingehend dargelegt werden konnten[1]. In dieser Mitteilung wird weiteres Material durch neue Messungen, insbesondere in den *Randgebieten* beigebracht.

Die zweikonstantige Gleichung von *M. Margules* — übrigens auch die Gleichung von *J. J. van Laar* (vgl. S. 77) — ist zwar imstande, die Total- und Partialdruckkurven vieler vom idealen Verhalten schon merklich abweichender Systeme innerhalb der — allerdings oft erheblichen — Meßfehler annähernd wiederzugeben; daß dieser Ansatz aber schon bei der Darstellung bzw. Berechnung der Mischungsenthalpie praktisch vollständig versagt, wurde kürzlich eigens nachgewiesen[2].

---

[1] *L. Ebert, H. Tschamler, O. Fischer* und *F. Kohler*, Mh. Chem. **81**, 557 bis 561 (1950).

[2] *L. Ebert, H. Tschamler* und *H. Wächter*, Mh. Chem. **81**, 562 (1950).

Es schien deshalb von besonderem Interesse, experimentell ausdrücklich zu prüfen, ob bei ausgesprochen nichtidealen Mischungen die Unterschiede zwischen gemessenen und berechneten Partialdrucken soviel größer als die Meßfehler werden, daß eine sichere Entscheidung über den Wert der Rechenvorschriften möglich wird. Wir haben zunächst Systeme mit *stark positiver* Abweichung vom idealen Verhalten untersucht; *Systeme mit Mischungslücke* bieten speziell noch den zusätzlichen Vorteil, daß bei jeder Temperatur aus den zwei Sättigungskonzentrationen für den Lösungsansatz von *M. Margules* zwei Konstanten folgen (*L. Ebert*, vgl.[3]).

Schon früher[1] wurden im *mittleren* Konzentrationsbereich derartiger Systeme tatsächlich starke Abweichungen zwischen den experimentellen und berechneten Dampfdrucken gefunden, aber auch in den *Randgebieten* konnte keine befriedigende Übereinstimmung erreicht werden. So konnte schon damals die begründete Vermutung aufkommen, daß hier der *Margules*sche Lösungsansatz grundsätzlich nicht mehr imstande ist, die tatsächlichen Verhältnisse im gesamten Konzentrationsgebiet innerhalb der Fehlergrenzen wiederzugeben.

Zu unseren neuen Untersuchungen wählten wir folgende drei Systeme:
System I: *Anilin—n-Hexan* (KLT: 59,6° C) bei 0, 10, 20 und 30° C;
System II: *Anilin—Cyclohexan* (KLT: 31,2° C) bei 15, 25 und 40° C;
System III: *Chlorex—Methylcyclohexan* (KLT: —9° C) bei 0, 10, 20 und 25° C.

An diesen Systemen lassen sich bei bequem zugänglichen Temperaturen die Totaldruckkurven sowohl ganz im Bereich der Mischungslücke (System I), als auch teilweise (System II) oder ganz oberhalb der Lücke (System III) studieren. Außerdem ist der Dampfdruck der jeweils erstgenannten Komponenten so klein, daß aus den gemessenen Totaldrucken mit Sicherheit auf den Partialdruck der zweiten Komponente geschlossen werden kann, auch in dem sonst schwer zugänglichen Gebiet des *Henry*schen Grenzgesetzes ($x_i \to 0$).

I. Meßmethodik, Fehlerquellen, Meßgenauigkeit.

Die Dampfdruckmessung an Reinstoffen wurde bereits beschrieben[4]. Bei *Mischungen* mit einer Komponente, die im untersuchten Temperaturbereich einen nur *sehr* geringen Dampfdruck besitzt, wurde diese schwerflüchtige Komponente nicht wie sonst üblich zuerst gasfrei gemacht und dann in das Meßgefäß destilliert, sondern die gewünschte Menge (0,05 bis 3,00 ccm) wurde flüssig in das Meßgefäß eingebracht und dann unter oftmaligem Rühren entgast. War schließlich keine Entbindung

[3] Mh. Chem. **80**, 731 (1949); insbes. Ziff. II, S. 732.
[4] *H. Tschamler* und *F. Kohler*, Mh. Chem. **81**, 463 (1950).

von Luft mehr festzustellen, wurde die Verbindung zur Pumpe unterbrochen und mindestens 12 Stdn. im Hochvakuum stehengelassen, worauf noch einmal abgesaugt und dann die Apparatur endgültig gegen die Pumpe abgesperrt wurde. Jetzt wurde die Komponente 2, wie bei der Dampfdruckmessung für Reinstoffe beschrieben, entgast, in das Meßgefäß hinzudestilliert und weiter wie bei einem Reinstoff verfahren.

Zur Analyse wurde nach der Dampfdruckmessung die Mischung auf Zimmertemperatur gebracht, in das Meßgefäß Luft eingelassen, diesem die Mischung entnommen und zur Konzentrationsbestimmung die *Brechungszahl* so schnell wie möglich mit einem *Pulfrich*-Refraktometer *(Zeiß)* mit Eintauchthermostat (Natriumdampflampe, $\lambda = 5890$ Å) gemessen. Die Eichkurven wurden unter denselben Bedingungen (Überführung der Mischung vom Meßgefäß zum Refraktometer) aufgenommen, um etwaige Fehler durch Verdampfungsverluste auf ein Minimum herabzusetzen bzw. möglichst gleichzuhalten.

Liegen die zu messenden Dampfdrucke durchwegs unterhalb 50 Torr (wie z. B. beim System III), so verwenden wir ein vertikales Übersetzungsmanometer nach *Huygens*, das sonst nur selten für Dampfdruckmessungen herangezogen wurde[5].

Da wir bei genauer Einhaltung bestimmter Vorsichtsmaßregeln sehr gute Erfahrungen damit gemacht haben, geben wir im folgenden eine genaue Beschreibung.

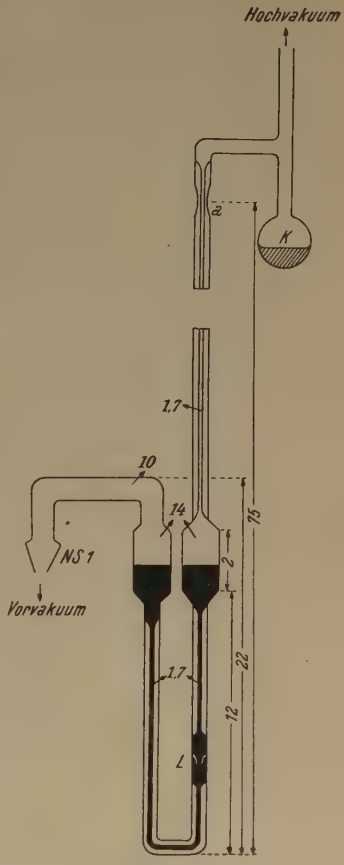


Abb. 1. Vertikales *Huygens*-Manometer. (Angaben von Längen in cm, von Durchmessern [kursiv] in mm.)

Abb. 1 zeigt das Übersetzungsmanometer in seinen Ausmaßen, wie es zur Füllung mit einem Öl — wir benutzten Dibutylphthalat — vorbereitet wird. Sowohl das Quecksilber als auch das Dibutylphthalat müssen auf das sorgfältigste gereinigt sein, da sonst an der Grenzfläche Quecksilber/Öl schmierige Abscheidungen auftreten. Zur Füllung wird Hochvakuum angelegt und abgewartet, bis aus dem Dibutylphthalat im Kolben *K* keine sichtbare Luftentbindung mehr erfolgt. Dann wird das Quecksilber sowie die Kapillare (*Kap*) vorsichtig, dabei aber so hoch wie eben möglich, aus-

[5] *A. Speranski*, Z. physik. Chem. **46**, 70 (1903). — *C. Drucker, E. Jiméno* und *W. Kangro*, ibid. **90**, 513 (1915).

geheizt. Die dann noch verbleibenden Reste an Luft und Wasserdampf sind zu vernachlässigen. Durch vorsichtige Druckerhöhung im Vorvakuum wird das Quecksilber so hoch in die Kapillare gedrückt, daß es bei anschließender Druckerniedrigung im Vorvakuum alle Hg-Kondenströpfchen aus (*Kap*) mitnimmt. Nun wird bei dauernd arbeitender Hochvakuumpumpe (*K*) angeheizt; das Dibutylphthalat wird zur vollständigen Entgasung einige Zeit im Sieden gehalten und schließlich in der erforderlichen Menge in die Kapillare destilliert, die dann bei *a* abgeschmolzen wird. Vor einem Eindringen von Luft oder Dämpfen in das Dibutylphthalat, was zwischen Quecksilber und Wand erfolgen könnte, schützt der Luftfang (*L*). Ist das Manometer nicht in Gebrauch, muß es unter Vakuum aufbewahrt werden; hierbei wird auch das in (*L*) abgefangene Gas wieder abgezogen. Die Eichung erfolgte mit Hilfe eines geeichten Hg-Manometers. Das Übersetzungsmanometer befand sich dabei stets im Wasserthermostaten unter denselben Bedingungen wie bei den späteren Messungen, da infolge der Übersetzung die Wärmeausdehnung des Quecksilbers sehr merklich wird. Die Nullstellungen (Hochvakuum) unterschieden sich bei einer Temperaturdifferenz von 10° um 2,4 mm. Der Übersetzungsfaktor liegt in unserem Falle bei 8, zeigte keine merkbare Temperaturabhängigkeit und war zwischen 0 und 60 Torr (entsprechend einer Höhendifferenz des Ölmeniskus von 480 mm) konstant, ein Beweis für die erfolgreiche Entgasung.

Als *Fehlerquellen* bei der Dampfdruckmessung von Reinstoffen gaben wir an[4]: Ablesefehler, Fehler der Temperaturmessung sowie Fehler, die durch Gashaltigkeit und Verunreinigung der Substanzen bedingt sind; wir schätzten unsere *Meßgenauigkeit* bei 50 Torr auf $\pm$ 1% bzw. bei 150 Torr auf $\pm$ 0,5%. Bei Mischungen kommen noch die Fehler aus der Konzentrationsbestimmung dazu, die wesentlich von der Natur des untersuchten Systems abhängig sind; der maximale Fehler liegt bei $\pm$ 1,5 Einheiten der dritten Dezimale im Molenbruch. Unter Berücksichtigung dieses zusätzlichen Konzentrationsfehlers beträgt die absolute *Meßgenauigkeit* unserer Dampfdruckmessungen an Mischungen mit dem normalen Hg-Manometer $\pm$ 1 Torr und mit dem Übersetzungsmanometer $\pm$ 0,5 Torr.

II. Versuchsergebnisse.

System I: Anilin (1)—n-Hexan.

Anilin (Merck, p. a.) wurde einmal fraktioniert destilliert (Sdp. 80,2 bis 80,6° C), zweimal fraktioniert kristallisiert und zeigte darnach den Schmp. — 6,2° C.

n-Hexan wurde einmal fraktioniert destilliert (Sdp. 67,8 bis 68,0° C), zweimal fraktioniert kristallisiert und über Na getrocknet (Schmp. — 93,2° C $\pm$ 0,2°). Bei der Prüfung auf Reinheit und Gasfreiheit zeigte es bei 10° C ($P \sim 75$ Torr) eine Differenz von 2,0 mm, davon 1,4 mm beruhend auf Verunreinigung.

Für die Konzentrationsbestimmung wurden folgende Brechungszahlen n_D^{20} gemessen:

x_1	0,000	$0{,}036_5$	0,041	0,937	0,966	1,000
n_D^{20}	1,37485	1,38015	1,38077	1,56853	1,57650	1,58582

$dn/dx = 0{,}20$; der mögliche Fehler in n_D ist $\pm$ 0,00005. Dem entspricht unter Berücksichtigung etwaiger Verdampfungsverluste ein maximaler Fehler in x von der Größe $\pm$ 0,0005.

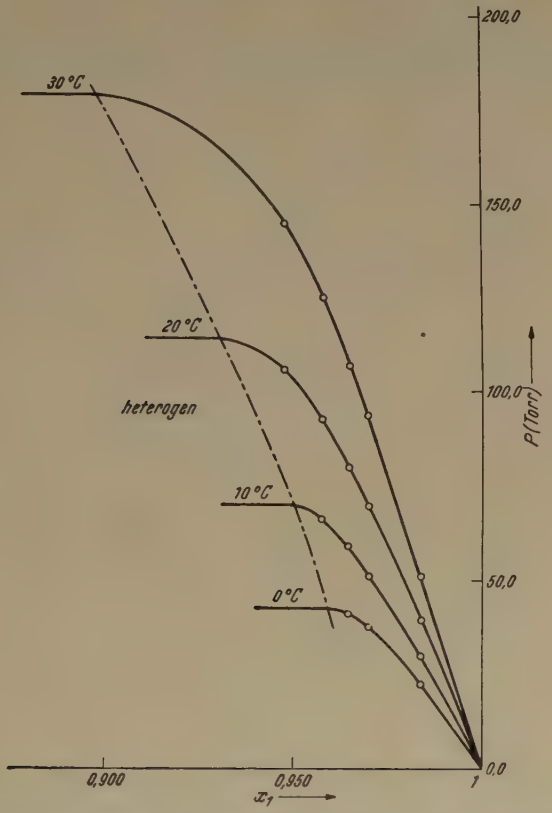


Abb. 2. Die Totaldampfdrucke des Systems Anilin (1)—n-Hexan bei 0, 10, 20 und 30° C auf der anilinreichen Seite.

Tabelle 1. Die Totaldampfdrucke des Systems Anilin (1)—n-Hexan bei 0, 10, 20 und 30° C.

p_1-Werte für 30° C (kursiv) (vgl. S. 71); Werte mit * extrapoliert aus Meßwerten zwischen 18 und 40° C.

t (° C)	x_1:								
	0,000	0,034	Mischungslücke	0,947	$0{,}957_2$	$0{,}964_6$	0,970	0,984	1,000
0	45,3	—	42,6	—	—	40,9	37,6	22,2	0,1*
10	75,4	73,8	70,0; 69,8; 70,3	—	66,1	59,3	51,1	29,7	0,3*
20	123,2	117,8	113,9; 113,7	105,8	92,7	79,9	69,9	39,3	0,6*
30	189,2	183,5	177,7	144,5	125,1	106,9	93,8	51,3	1,0*
30	—	—	—	*$0{,}9_5$*	*$0{,}9_5$*	*$0{,}9_5$*	*$0{,}9_5$*	*1,0*	1,0*

Tabelle 1 enthält die Totaldrucke bei den verschiedenen Versuchstemperaturen, Abb. 2 speziell die Dampfdrucke auf der anilinreichen Seite.

Oberhalb 20° C wurde die Lage der Mischungslücke von *D. B. Keyes* und *J. H. Hildebrand*[6] gemessen. Da unsere Dampfdruckmessungen bis 0° C reichen, wurden die Entmischungspunkte von uns selbst in der Apparatur von *H. Tschamler*[7] gemessen:

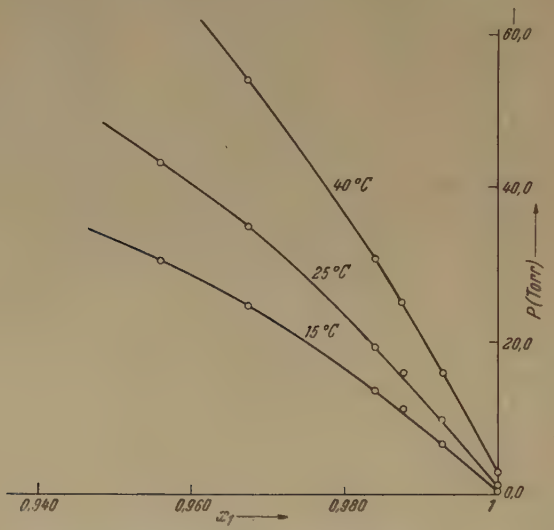


Abb. 3. Die Totaldrucke des Systems Anilin—Cyclohexan bei 15, 25 und 40° C auf der anilinreichen Seite.

x_1	0,034	0,041	$0,079_6$	0,903	0,938	0,947	$0,957_2$
Entmischungstemp. (° C)	3,2	11,0	29,6	28,0	15,5	12,5	2,5

Diese Werte ergeben eine etwas breitere Mischungslücke als die von *D. B. Keyes* und *J. H. Hildebrand*; wir möchten unter Bezug auf die besondere Reinheitsprüfung unserer schmelzpunktsreinen Substanzen unseren Werten den Vorzug geben.

System II: Anilin (1)—Cyclohexan.

Für *Anilin* gilt dasselbe wie bei System I.

Cyclohexan wurde einmal fraktioniert destilliert (Sdp. 80,2 bis 80,6° C), zweimal fraktioniert kristallisiert, über Na getrocknet und hatte darnach

[6] J. Amer. chem. Soc. **39**, 2121 (1917).
[7] Mh. Chem. **78**, 297 (1948).

den Schmp. + 6,3° C. Bei der Prüfung auf Reinheit und Gasfreiheit im Differentialmanometer zeigte es bei 10° C ($P \sim 45$ Torr) eine Differenz von 0,5 mm, beruhend auf Verunreinigung.

Für die Konzentrationsbestimmung wurden folgende n_D^{20}-Werte gemessen:

x_1	0,000	0,847	0,877	0,940	$0,959_5$	1,000
n_D^{20}	1,42625	1,55600	1,56155	1,57392	1,57794	1,58623

$dn/dx = 0,16$; ein möglicher Fehler in n_D von $\pm$ 0,00005 entspricht einem solchen in x von $\pm$ 0,0003. Mit Rücksicht auf etwaige Verdampfungsverluste schätzen wir den tatsächlichen Fehler in x auf $\pm$ 0,0006.

Die Totaldruckkurven dieses Systems bei 15, 25 und 40° C wurden bereits früher veröffentlicht[1]; wir geben daher in Abb. 3 und Tabelle 2 nur die neu gemessenen Werte im anilinreichen Gebiet wieder.

Tabelle 2. Die Totaldrucke des Systems Anilin (1)—Cyclohexan bei 15, 25 und 40° C auf der anilinreichen Seite.
p_1-Werte für 40° C (kursiv) (vgl. S. 71); Werte mit * extrapoliert aus Meßwerten zwischen 18 und 40° C.

t (° C)	x_1:							
	0,853	0,923	0,956	$0,967_4$	0,984	$0,987_6$	$0,992_7$	1,000
15	52,1	42,9	30,63	24,60	13,56	11,12	6,52	0,6*
25	—	—	43,50	35,00	19,38	15,84	9,58	1,1*
40	—	—	—	54,20	30,78	25,05	15,83	2,9
40	—	—	—	*2,7₅*	*2,8*	*2,8₅*	*2,8₅*	2,9

System III: Chlorex (1)—Methylcyclohexan.

Chlorex, aus dem für andere Messungen geschaffenen Vorrat, wurde zweimal im Stickstoffstrom im Vakuum fraktioniert destilliert (Sdp. 66,0° C/11 mm; Schmp. — 46,9° C).

Methylcyclohexan wurde fraktioniert destilliert (Sdp. 100,3° C), fraktioniert kristallisiert und über Na getrocknet. Es zeigte bei der Prüfung auf Reinheit und Gasfreiheit bei 10° C ($P \sim 23$ Torr) eine Differenz von 1,2 mm, davon 0,15 mm beruhend auf Verunreinigung. Es wurde noch weiter entgast, jedoch nicht mehr auf Gasfreiheit geprüft. Die mit diesem Methylcyclohexan durchgeführten Dampfdruckmessungen enthält Tabelle 3, Serie 1. Das Hochvakuumdestillat dieses Präparats über Na zeigte im Differentialmanometer keine meßbare Differenz mehr gegenüber dem Ausgangspräparat; die Dampfdruckmessungen mit diesem destillierten Methylcyclohexan sind in Tabelle 3, Serie 2 wiedergegeben.

Für die Konzentrationsbestimmung wurde folgende Eichkurve der n_D^{20}-Werte aufgenommen.

x_1	0,000	0,098	$0,153_4$	$0,266_3$	0,352	0,521
n_D^{20}	1,42295	1,42465	1,42605	1,42935	1,43216	1,43828

x_1	0,686	0,767	0,852	0,916	1,000
n_D^{20}	1,44431	1,44732	1,45052	1,45332	1,45722

$dn/dx = 0{,}034$; ein Fehler in n_D von $\pm$ 0,00005 entspricht einem Fehler in x von $\pm$ $0{,}001_5$. Verdampfungsverluste sind nicht zu befürchten.

Tabelle 3. Die Totaldrucke des Systems Chlorex (1)—Methylcyclohexan bei 0, 10, 20 und 25° C.
p_1-Werte für 25° C (kursiv) (vgl. S. 71); Werte mit * extrapoliert aus dem Meßwert $P_1 = 1{,}3$ Torr bei 29° C und den Angaben von *D. Stull*[8].

Serie 1.

t (° C)	x_1: 0,000	0,126	0,565	0,730	0,781	0,845	0,901	0,936	0,946	0,971	1,000
0	13,25	11,85	11,65	10,8	10,4	9,6	7,8	6,7	5,4	3,3	0,15*
10	23,1	20,8	19,85	18,1	17,35	15,7	12,7	10,4	8,7	$5{,}2_5$	0,3*
20	38,9	35,25	32,3	29,4	27,45	24,8	19,8	15,9	13,7	8,2	0,7*
25	49,5	44,85	40,5	36,55	34,05	30,45	24,35	19,3	$16{,}7_5$	10,0	1,0*
25	*0,0*	*$0{,}5_5$*	*0,8*	*$0{,}8_5$*	*$0{,}8_5$*	*$0{,}8_5$*	*0,9*	*$0{,}9_5$*	*$0{,}9_5$*	*$0{,}9_5$*	1,0*

Serie 2.

t (° C)	x_1: 0,000	0,047	0,085	0,110	0,372	0,945	1,000
0	12,75	12,5	12,1	$11{,}7_5$	11,5	5,0	0,15*
10	22,6	22,1	$21{,}4_5$	$20{,}8_5$	$20{,}0_5$	8,2	0,3*
20	38,2	$37{,}1_5$	36,0	35,1	33,2	$12{,}9_5$	0,7*
25	48,5	46,9	$45{,}6_5$	$44{,}5_5$	$41{,}7_5$	$15{,}9_5$	1,0*
25	*0,0*			*0,5*	*0,8*	*$0{,}9_5$*	1,0*

Abb. 4 enthält die Totaldruckkurven bei den verschiedenen Versuchstemperaturen, wobei auf die Werte der Tabelle 3, Serie 2, bezogen wurde.

III. Auswertung der Ergebnisse.

Die theoretische Diskussion bezieht sich auf die *Partial*druckkurven. Da jede unserer Totalkurven sich nur sehr wenig von der Partialkurve der jeweils flüchtigeren Komponente 2 unterscheidet, braucht man nur einen geringen Korrekturbetrag abzuziehen, um die p_2-Werte zu erhalten. Diese Korrektur läßt sich sicher genügend genau ermitteln, wenn man die Partialkurven der Komponenten 1 unter der Voraussetzung berechnet, daß die Aktivität a_i die gleiche Funktion von x_2 ist wie a_2 von x_1 und daß man außerdem für die Werte der Partial-

[8] Ind. Engng. Chem. **39**, 517 (1947).

drucke 2 die jeweiligen Totaldrucke benützt. Die Zahlenwerte der Korrekturen p_1 sind für die jeweils höchste Versuchstemperatur in Tabelle 1 bis 3 in der letzten Zeile angegeben. Wir besprechen im folgen-

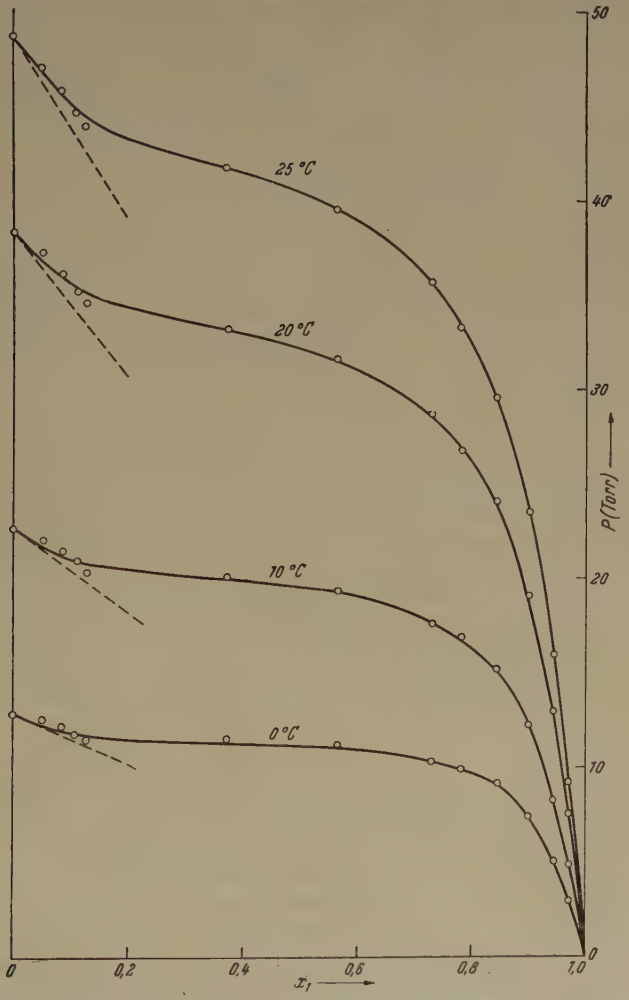


Abb. 4. Die Totaldrucke des Systems Chlorex (1)—Methylcyclohexan bei 0, 10, 20 und 25° C; *Raoult*'sche Grenztangenten strichliert.

den nur die so erhaltenen Partialkurven der Komponenten 2. Auf weitere thermodynamische Folgerungen verzichten wir vorläufig, da man hierfür auch genügend genaue p_1-Werte braucht; ihre Berechnung mittels der Integration der *P. Duhem*schen Differentialgleichung erscheint uns einstweilen noch nicht sicher genug.

Einer Partialdruckkurve kommt nur dann theoretische Bedeutung zu, wenn sich der Dampf mit genügender Annäherung als ideales Gas verhält. Um den dadurch verursachten Fehler abzuschätzen, benützen wir für den Dampf die Zustandsgleichung:

$$p\,v = R\,T + p\,B.$$

Unter Zugrundelegung von $B = -922$ ccm/Mol für n-Hexan ($B = b - a/R\,T$, mit Mittelwerten von a und b) folgt für die Differenz ideale/reale Gasphase hieraus maximal 1%; man kann also in unseren Fällen von dieser Korrektur absehen.

Da sowohl Verdampfungsverluste bei der Konzentrationsbestimmung als auch eine Gashaltigkeit der Mischungskomponenten im Grenzgebiet der schwerflüchtigen Komponenten 1 die Partialdrucke p_2 und damit auch die Werte a_2 bzw. f_2 der leichtflüchtigen Komponenten 2 nur *erhöhen* können, sind die von uns weiter unten speziell diskutierten $\ln f_2$-Werte für $x_2 \to 0$, trotz der besonderen Beachtung obiger Fehlermöglichkeiten, *eher noch zu hoch als zu nieder.*

Die Konzentrationsabhängigkeit der Partialdrucke, bzw. der Aktivitätskoeffizienten der Komponenten 2.

Zur Diskussion bilden wir aus den korrigierten Werten $p_2 = p_{\text{total}} - p_1$ und den Werten P_2 der entsprechenden Reinstoffe die Aktivitäten $a_2 = p_2/P_2 = x_2 \cdot f_2$ und stellen $\ln f_2$ als Funktion von x_1 graphisch dar. Hierbei ergeben sich zwei Hauptgegenstände der Diskussion:

a) der *Gesamt*verlauf von $\ln f_2$ über den ganzen Bereich x_1,

b) der *Grenz*verlauf von $\ln f_2$ für $x_1 \to 1$, $x_2 \to 0$ (Gebiet des *Henry*schen Grenzgesetzes).

Zu a: *Gesamtverlauf von f_2 als $\varphi(x_1)$.*

Hierfür kommen als *homogen* System III (nur oberhalb der KLT $= -9°$ C untersucht) und System II (bei 40° C oberhalb der KLT $= 31{,}2°$ C untersucht) in erster Linie in Betracht.

Abb. 5 zeigt den typisch *doppelt* gekrümmten Verlauf von $\ln f_2$ im System III bei 0° C. Außer den experimentellen Werten sind auch diejenigen Werte aufgetragen, die sich nach der von *A. Huber* angegebenen[9], von *A. Musil* und *E. Schramke* benützten Interpolationsmethode mit Hilfe der *zweikonstantigen Margules*-Formel errechnen. Wie bei einer Ausgleichsrechnung zu erwarten, liegen die interpolierten teils unter-, teils oberhalb der experimentellen Werte, wobei aber die Differenzen in den gut meßbaren Bereichen des Mittelgebietes und auch des Gebietes zwischen $x_1 = 0{,}8$ und 0,96 die Fehlergrenzen überschreiten.

Zu einem analogen Ergebnis kommen *C. B. Kretschmer, J. Nowa-*

[9] Wiedergegeben bei *E. Schramke*, Dissertation Wien (1945).

kowska und *R. Wiebe*[10] bei einem Vergleich der experimentellen ln f-Werte mit den aus der Gleichung von *J. J. van Laar* berechneten.

Um einen umfassenden Vergleich zu ermöglichen, folgen in Tabelle 4 die Werte der *Margules*-Konstanten β_2 und β_3, die für *homogene* Mischungen nach der oben zitierten Ausgleichsrechnung (A), für *heterogene* nach dem Rechenverfahren von *L. Ebert* (B) ermittelt wurden.

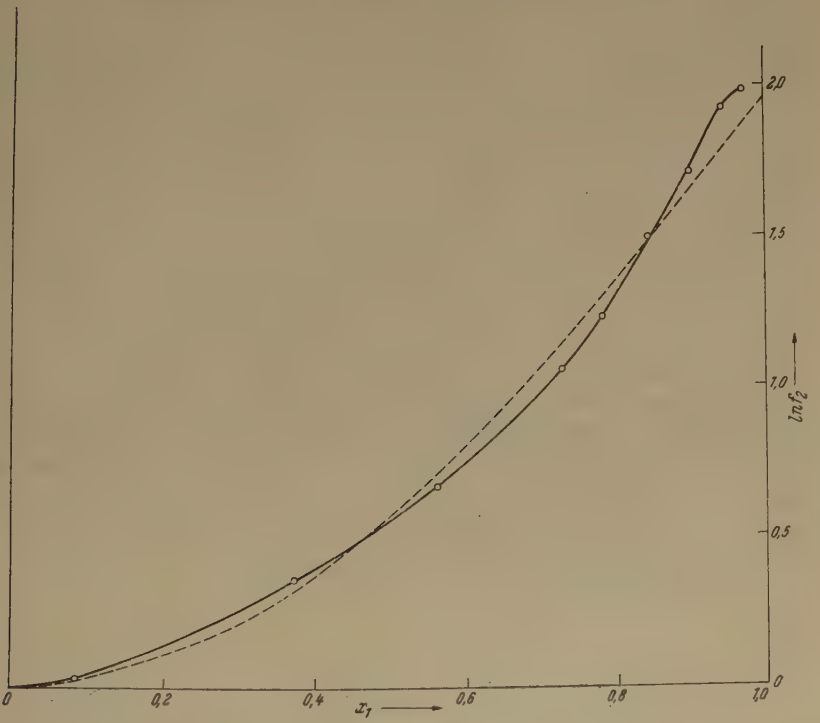


Abb. 5. ln f_2-Werte des Systems Chlorex (1)—Methylcyclohexan bei 0° C.
(——— experimentelle Werte,
- - - - - - berechnete Werte aus zweikonstantigem *Margules*-Ansatz.)

Die stark positiven Zahlenwerte β_2 entsprechen den positiven Abweichungen vom idealen Verhalten bzw. den Mischbarkeitsverhältnissen; die Werte β_3 kennzeichnen die bei System I recht hohe, bei System II merklich niedrigere Symmetrie ($\beta_3/6$ ist das *Unsymmetrie*maß, vgl.[2], S. 563).

Wir gehen nun zur quantitativen Diskussion der f_2-Werte über. Differentiation der *zweikonstantigen Margules*-Formel:

$$\ln f_2 = \beta_2/2 \cdot x_1^2 + \beta_3/3 \cdot x_1^3 \qquad (1)$$

[10] J. Amer. chem. Soc. **70**, 1785 (1948), Abb. 6.

Tabelle 4. Konstanten der *Margules*-Gleichung für unsere Systeme.

System	Temp. (°C)	Zustand	Berechnungsmethode	β_2	β_3	x_1 Wendepunkt
I	0	heterogen	B	7,64	— 1,16	—
I	10	„	B	7,26	— 1,08	—
I	20	„	B	6,97	— 1,52	—
I	30	„	B	6,25	— 1,26	—
II	15	„	B	6,91	— 3,75	0,92
II	25	„	B	5,96	— 3,10	0,96
II	40	homogen	A	5,46	— 1,67	—
III	0	„	A	5,19	— 1,85	—

liefert:

$$\partial \ln f_2/\partial x_1 = \beta_2 x_1 + \beta_3 x_1^2; \quad \lim_{x_1 \to 1} \partial \ln f_2/\partial x_1 = \beta_2 + \beta_3 \tag{2}$$

und:

$$\partial^2 \ln f_2/\partial x_1^2 = \beta_2 + 2\beta_3 x_1; \quad \lim_{x_1 \to 1} \partial^2 \ln f_2/\partial x_1^2 = 2\beta_3; \tag{3}$$

das heißt, die zweikonstantige *Margules*-Formel kann *Extremwerte* zeigen nur für $x_1 = 0$ (*Raoult*scher *Grenzfall*, trivial und stets realisiert) und für $x_1 = -\beta_2/\beta_3$ (das heißt nur dann, wenn β_2 und β_3 verschiedenes Vorzeichen haben und wenn außerdem $0 < |\beta_2/\beta_3| < 1$ ist; letztere Bedingung trifft laut Tabelle 4 für *keines* unserer Systeme zu).

Gl. (3) zeigt weiter, daß die Kurve (1) einen *Wendepunkt* nur für $x_1 = -\beta_2/2\beta_3$ besitzen kann; das heißt, es muß sein:

$$0 \leqslant -\beta_2/2\beta_3 \leqslant 1.$$

Man übersieht sofort, daß diese Bedingung wiederum *verschiedenes Vorzeichen* der β-Werte verlangt, außerdem aber ein *Mindestmaß* an Unsymmetrie des Systems: $-\beta_3$ muß größer sein als $\beta_2/2$. Von unseren Systemen könnte hiernach $\ln f_2$ nur im System II bei 15 und 25° bei sehr hohen x_1-Werten einen Wendepunkt haben (vgl. Tabelle 4, Spalte 7). Wie eng der Rahmen von Gl. (1), (2) und (3) zur Beschreibung des Kurvenverlaufes von $\ln f_1$ und $\ln f_2$ ist, zeigt noch die Feststellung, daß *beide Kurven gleichzeitig* einen *Wendepunkt* nur dann haben können, wenn das betreffende System eine *noch höhere Unsymmetrie* zeigt, wenn nämlich $0 \leqslant -\beta_2/2\beta_3 \leqslant 0{,}5$; hierfür müßte also $-\beta_3 \geqq \beta_2$ werden. Die Wendepunktskoordinate $(x_1)_{\text{W. P.}}$ der $\ln f_2$-Kurve kann in einem solchen Falle nur zwischen 0 und 0,5 liegen, für $(x_2)_{\text{W. P.}}$ auf der $\ln f_1$-Kurve gilt das gleiche; außerdem ergibt sich zwangsläufig: $(x_1)_{\text{W. P.}} + (x_2)_{\text{W. P.}} = 0{,}5$. Derart unsymmetrische Systeme dürften bestimmt nicht häufig vorkommen.

Wird umgekehrt in (1) die Konstante β_3 klein, handelt es sich also um hoch symmetrische Systeme, und benützt man die sich dann aus (1) ergebende, heute noch immer von manchen Autoren[11] bevorzugte nur *einkonstantige* Lösung: $\ln f_2 = \beta_2 \cdot x_1^2$, so gibt es natürlich grundsätzlich weder einen zweiten Extremwert, noch einen Wendepunkt der so berechneten $\ln f_i$-Kurven.

In ausgesprochenem Gegensatz zu diesen und anderen wesentlichen Aussagen der Gl. (1), (2) und (3) zeigen *alle unsere experimentellen ln f_2-Kurven völlig sichergestellte Wendepunkte* (siehe Abb. 5 und 6). Dieses Verhalten bedingt gegenüber der nach Gl. (1) ausgeglichenen Kurve einen *mehrfachen* Unterschied:

Erstens ist beim Wendepunkt die experimentelle p_2-Kurve *steiler* als die nach (1) ausgeglichene *Margules*-Kurve. So muß es *links* von ihm ein Konzentrationsgebiet geben, in dem die ausgeglichenen Werte systematisch höher als die experimentellen liegen. Beim Vorhandensein einer Mischungslücke bemerkt man dies besonders deutlich an den Winkeln, die einerseits die experimentellen, anderseits die berechneten Dampfdruckkurven mit der Horizontalen einschließen, die den Dampfdruck über der Mischungslücke wiedergibt (vgl. hierzu Abb. 5a und 5b in Arbeit II[1]); dieser grundsätzliche Fehler der nach (1) ausgeglichenen Teilkurven ist auch der Grund, warum diese oft noch oberhalb der KLT ein Maximum besitzen und damit fälschlicherweise Entmischung anzeigen (vgl. hierzu Abb. 5c und 6 in Arbeit II[1]).

Zweitens muß *rechts* vom Wendepunkt die experimentelle p_2-Kurve *flacher* werden als die nach (1) ausgeglichene *Margules*-Kurve. Dieses zur x_1-Achse konkav gekrümmte Stück der $\ln f_2$-Kurven zeichnet sich schon in Abb. 5 deutlich ab, besser noch bei den beiden anderen Systemen (siehe Abb. 6).

Dieser Verlauf würde sogar zulassen, daß die $\ln f_2$-Kurven für $x_2 \to 0$ *eine horizontale Grenztangente* besitzen.

Stark positive Systeme besitzen die mit x_1 am steilsten ansteigenden $\ln f_2$-Kurven. Gerade bei solchen Kurven ist die Feststellung eines deutlichen Abfalles ihrer Steilheit für den Grenzfall $x_1 \to 1$, $x_2 \to 0$ — eventuell bis zur Horizontaltangente — für die heute noch wenig geklärte Frage des Gültigkeitsbereiches des *Henry*schen Gesetzes von allgemeinem Interesse. Daher wurden mit entsprechender besonderer Sorgfalt p_2-Werte im x_1-Bereich zwischen 0,9 (bzw. der Mischbarkeitsgrenze) bis teilweise über 0,99 ermittelt.

---

[11] *J. H. Hildebrand* und *S. E. Wood*, J. chem. Physics **1**, 817 (1933). — *J. Chipman*, Discussions Far. Soc. (London) **IV**, 23 (1948). — *J. H. Hildebrand*, Chem. Reviews **44**, 37 (1949).

Zu b: *Grenzverlauf von* f_2 *als* $\varphi(x_1)$.

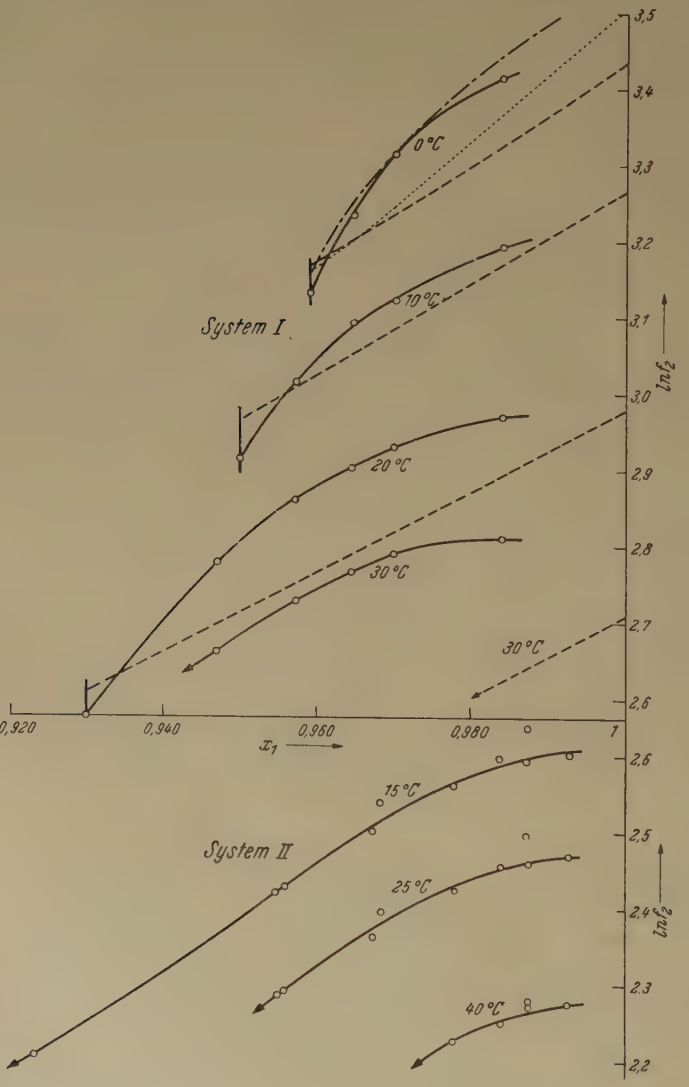


Abb. 6. $\ln f_2$-Kurven der Systeme I und II im anilinreichen Gebiet.
(——— experimentell,
- - - - - - berechnet mit zweikonstantiger *Margules*-Formel.
—·—·— berechnet mit dreikonstantiger *Margules*-Formel,
. . . . . berechnet mit *J. J. van Laar*'scher Formel.)

Abb. 6 bringt in stark vergrößertem Maßstab $\ln f_2$ nach unseren Messungen an den Systemen I (heterogen) und II (bei 15 und 25°

heterogen, bei 40° homogen). Die größeren Schwankungen im System II bei 15 und 25° dürften mit dem geringeren absoluten Betrag der zu messenden Dampfdrucke zusammenhängen. Alle Kurvenstücke zeigen eine deutliche Abflachung; außerdem ist jedes mit einer horizontalen Grenztangente für $x_1 \to 1$ verträglich, in den meisten Fällen erscheint sie als die natürliche Fortsetzung der Meßwerte. Nach Gl. (2) und (3) würde dies im Rahmen der zweikonstantigen Formel bedeuten: a) daß $\beta_2 + \beta_3 = 0$; b) daß $\beta_3 < 0$. Tabelle 4 zeigt, daß a) bei keinem unserer Systeme gilt.

Um die Konsequenzen sowohl der zweikonstantigen *Margules*-Formel als auch einiger anderer rechnerischer Darstellungen quantitativ zu prüfen, wurden für alle Temperaturen die $\ln f_2$-Kurven von System I mit den nach Methode B berechneten β-Werten ermittelt und strichliert in Abb. 6 eingetragen. Man erkennt den oben gekennzeichneten Verlauf; die berechneten Kurven werden, gegen die x_1-Achse *konvex* gekrümmt, nach rechts immer steiler, in drastischem Gegensatz zu den experimentellen Werten.

Speziell für 0° wurden am System I noch folgende Prüfungen vorgenommen:

1. Wurden die Konstanten für eine *dreikonstantige Margules*-Formel ermittelt. Hierfür wurden folgende drei Bedingungsgleichungen benützt: die zwei aus der Identität der a_i-Werte jeder Komponente für jede Gleichgewichtsphase folgenden Beziehungen (analog dem Ansatz von *L. Ebert*) und außerdem der experimentell gefundene p_2-Wert für $x_1 = 0{,}970$. Es ergaben sich die drei Konstanten:

$$\beta_2 = 11{,}64; \quad \beta_3 = -23{,}36; \quad \beta_4 = 22{,}11.$$

Die so berechnete Kurve ist tatsächlich *konkav* und schmiegt sich — wie leicht verständlich — von der Mischungsgrenze bis etwa $x_1 = 0{,}98$ den Meßwerten ziemlich gut an; die Grenzneigung für $x_1 = 1$ ist aber offenbar noch immer deutlich zu hoch.

2. Wurde eine Berechnung nach *J. J. van Laar*[12] versucht mit den Ansätzen:

$$\ln f_1 = \frac{\beta x_2^2}{(1 + r x_2)^2}; \qquad \ln f_2 = \frac{\beta x_1^2}{(1 + r)(1 + r x_2)^2}.$$

Diese Rechnung gibt (vgl. die punktierte Kurve in Abb. 6) eine noch stärker konvexe p_2-Kurve als die zweikonstantige *Margules*-Formel.

Alle bisher vorgeschlagenen rechnerischen Ansätze liefern offenbar, wenn überhaupt, nur bei *ganz speziellen* Beziehungen zwischen ihren Konstanten, eine Grenzneigung Null für den Fall $x_i \to 0$. Im Gegensatz dazu zeigen *alle* unsere $\ln f_2$-Kurven eine starke Annäherung an

[12] Z. physik. Chem. **72**, 722 (1910).

die Grenzneigung Null, für die bei Neutralmolekülen auch anderes Material über den Geltungsbereich des *Henry*schen Gesetzes zu sprechen scheint.

Natürlich genügt das bisherige experimentelle Material in keiner Weise, um eine Aussage über ein *allgemeines* Auftreten der Grenzneigung Null für $x_i \to 0$ zu machen. Man scheint gelegentlich schon früher an ein allgemeines Vorkommen der Grenzneigung Null von $\ln f_i$ im *Henry*schen Fall gedacht zu haben; besonders deutlich spiegelt sich diese Ansicht, ohne experimentelle oder theoretische Begründung, in einem Bild „*typischer Aktivitätskoeffizienten*" bei *H. A. Beatty* und *G. Calingaert*[13]. Es soll noch hervorgehoben werden, daß der dort wiedergegebene Fall, daß *beide* $\ln f_i$-Kurven doppelt gekrümmt sind und *beide* für $x_i \to 0$ eine *Horizontaltangente* haben, mit der zweikonstantigen *Margules*-Formel *grundsätzlich unverträglich* ist. Man verifiziert leicht, daß die Bedingungen $\alpha_2 + \alpha_3 = \beta_2 + \beta_3 = 0$ zwangsläufig das Nullwerden aller einzelnen Größen α_2, α_3, β_2, β_3 nach sich ziehen.

Als allerdings teilweise noch zu ergänzendes und nachzuprüfendes Material dafür, daß auch für andere Neutralmolekülsysteme

$$\lim_{x_2 \to 0} \partial \ln f_2 / \partial x_2 = 0$$

gilt, kann man die Systeme n-Butanol—Wasser[14], Schwefelkohlenstoff—Aceton[15], Schwefelkohlenstoff—Methylal[15], besonders aber die von *A. Niini*[16] mit großer Sorgfalt gemessenen Systeme: Methanol—Schwefelkohlenstoff, Methanol—Benzol und Methanol—Dioxan bzw. Äthanol—Tetrachlorkohlenstoff, Äthanol—Benzol und Äthanol—Dioxan anführen. Während bei diesen Systemen auf die Möglichkeit bzw. Wahrscheinlichkeit einer horizontalen Grenztangente für $x_i \to 0$ nicht hingewiesen wird, betont *A. Niini*[17] in seiner Arbeit über Aceton—Schwefelkohlenstoff, daß die $\ln f_{CS_2}$-Kurve „fast horizontal" in den Grenzwert $x_{CS_2} = 0$ einläuft. —

Wir werden uns bemühen, weiteres experimentelles Material zu dieser für den Verlauf, die mathematische Darstellung und die molekulartheoretisch-statistische Deutung von Teildruckkurven grundlegenden Frage beizubringen.

[13] Ind. Engng. Chem. **26**, 904 (1934), Abb. 2 auf S. 905.
[14] *M. Randall* und *H. P. Weber*, J. physic. Chem. **44**, 917 (1940).
[15] *J. v. Zawidzki*, Z. physik. Chem. **35**, 129 (1900).
[16] Ann. Acad. Sci. fennicae, Ser. A **50**, Nr. 8 (1940).
[17] Ann. Acad. Sci. fennicae, Ser. A **54**, Nr. 2 (1940).

Photometrische Bestimmung der Äthylnitrolsäure.

Von

H. Schmid[1], **A. Maschka** und **E. Eipeltauer.**

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule in Wien.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 16. Sept. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 12. Okt. 1950.)

Nach den Untersuchungen von *H. Schmid, A. Maschka* und *H. Frauenschill* treten beim Umsatz von Stickstofftetroxyd mit Cyclohexanon und Tetrahydrofuran[2] und bei der Reaktion von Salpetersäure mit Tetrahydrofuran[3] zu den entsprechenden Dicarbonsäuren Nitrolsäuren als Zwischenprodukte auf. Dieser Befund veranlaßte uns zu kinetischen Studien an dieser Säureklasse.

Als Gegenstand unserer Untersuchungen wählten wir Äthylnitrolsäure, die wesentlich stabiler als Methylnitrolsäure ist. Die Herstellung erfolgte nach dem von *V. Meyer*[4] angegebenen Verfahren, das wir etwas modifizierten.

Nitroäthan wird unter Kühlen mit gesättigter Nitritlösung und etwa 7 n Natronlauge in ungefähr äquimol. Mengen versetzt. Die erhaltene rote Lösung (Na-Salz der Nitronsäure) wird unter Kühlen mit verd. Schwefelsäure bis zur Entfärbung versetzt. Nach abermaligem Alkalischmachen wird mit Schwefelsäure wieder entfärbt. Mit Calciumcarbonat wird die vorhandene salpetrige Säure entfernt und die Lösung mehrere Male ausgeäthert. Den Ätherauszügen wird die Nitrolsäure mit nicht zu konz. Natronlauge entzogen. Nach Entfärbung der Lösung mit Schwefelsäure wird die Nitrolsäure neuerdings mit Äther ausgeschüttelt. Durch Abdunsten des Äthers im Vak. erhält man die Äthylnitrolsäure in Form von schwach gelblich gefärbten Prismen oder Nadeln. Sie kann aus Wasser umkristallisiert werden und schmilzt bei 80° C, wobei sie sich zersetzt.

---

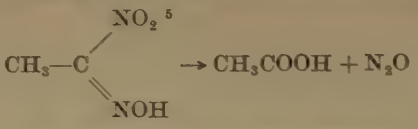
[1] Derzeit Farouk I University, Alexandria.

[2] *H. Schmid* und *A. Maschka*, Mh. Chem. **80**, 235 (1949).

[3] *H. Schmid, A. Maschka* und *H. Frauenschill*, Mh. Chem. **80**, 670 (1949).

[4] Liebigs Ann. Chem. **171**, 54 (1874); **175**, 88 (1875).

Im Hinblick auf die dunkelrote Farbe der Nitrolatlösungen erscheint die kinetische Verfolgung der Äthylnitrolsäurezersetzung



an der Abnahme der Nitrolsäure in der Weise angezeigt, die zu bestimmten Zeiten entnommenen Proben der Reaktionslösung mit überschüssigem

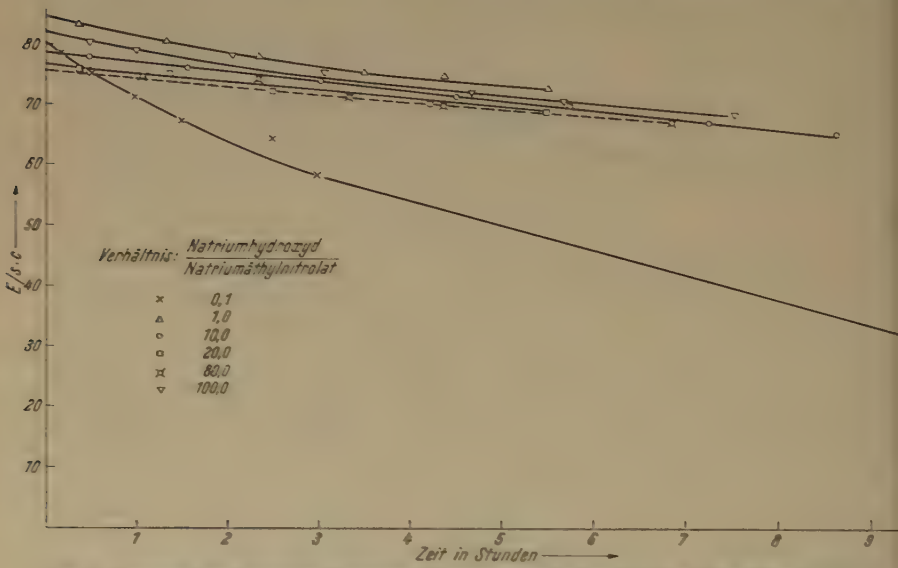
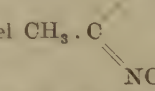


Abb. 1. Abnahme der Extinktion wäßriger Natriumäthylnitrolatlösungen (0,01 Mol Liter) mit der Zeit bei verschiedenen Laugenkonzentrationen (25° C).

Alkali zu versetzen und die roten Nitrolatlösungen zu photometrieren. Wie Vorversuche ergaben, sind aber diese Nitrolatlösungen im allgemeinen weniger stabil als reine wäßrige Nitrolsäurelösungen. Nach *O. Graul* und *A. Hantzsch*[6] ist die Instabilität der Nitrolatlösungen in erster

[5] In der Einleitung zu Band II des Beilstein-Handbuches (Berlin 1920) ist die Verbindung mit der Formel  als *Methyl*nitrolsäure bezeichnet, was von der seit *V. Meyer* in der organisch-chemischen Literatur üblichen und in allen anderen Teilen des Beilstein-Handbuches auch gebrauchten Nomenklatur abweicht. Die Redaktion der Monatshefte für Chemie hat sich wegen dieser Diskrepanz mit der Redaktion des Beilstein-Handbuches in Verbindung gesetzt.

[6] Ber. dtsch. chem. Ges. **31**, 2854 (1899).

Linie auf den Übergang der gefärbten Salze in farblose (leukonitrolsaure) Salze zurückzuführen. In der vorliegenden Arbeit wurden die Bedingungen ermittelt, unter welchen die Nitrolatlösungen so stabil sind, daß die photometrische Methode zur Bestimmung der Konzentration von Natriumäthylnitrolat bzw. von Äthylnitrolsäure einwandfreie Resultate liefert.

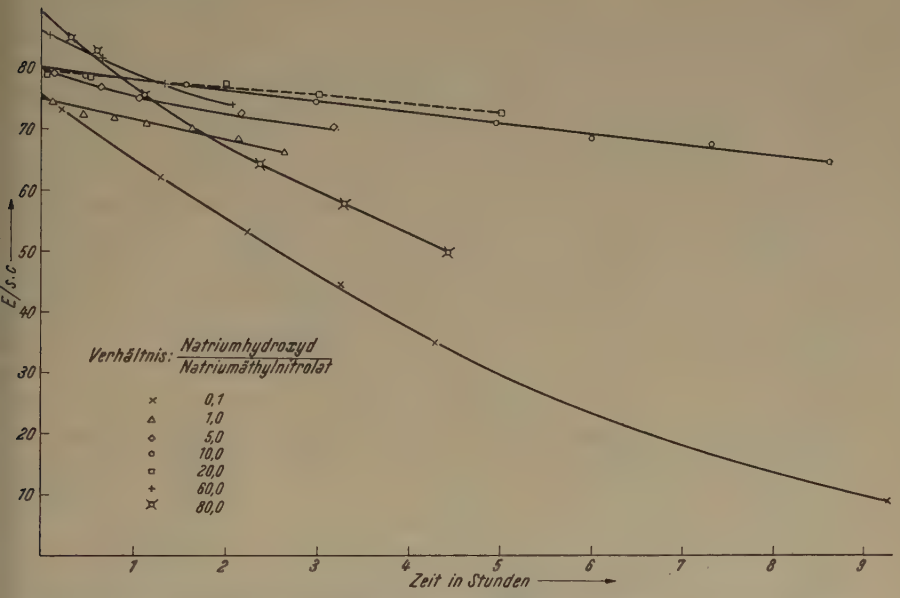


Abb. 2. Abnahme der Extinktion wäßriger Natriumäthylnitrolatlösungen (0,1 Mol/Liter) mit der Zeit bei verschiedenen Laugenkonzentrationen (25° C).

Die Untersuchungen wurden in folgender Weise durchgeführt:

Ein Meßkolben wurde mit einer gewogenen Menge jeweils frisch bereiteter Äthylnitrolsäure, mit Wasser und einem gemessenen Überschuß an Natronlauge beschickt. Alle Lösungen hatten eine Temperatur von 25° C. Da keine merkliche Wärmetönung auftrat und in einem thermokonstanten Raume von 25° C gearbeitet wurde, besaßen alle Reaktionsmischungen von Anfang an die Temperatur von 25° C, so daß sie schon unmittelbar nach ihrer Herstellung photometriert werden konnten. Im Verlaufe der folgenden 10 Stdn. wurden weitere Proben entnommen und photometriert.

Für die photometrischen Messungen wurde das *Zeiss*sche Stufenphotometer nach *Pulfrich* verwendet. Alle Messungen stellen das Mittel aus sechs Ablesungen dar, wobei nach jeweils drei Ablesungen die Küvetten, von denen die eine die Lösung, die andere Wasser enthielt, vertauscht wurden. Unter Verwendung von zwölf *Zeiss*schen S-Filtern wurde die Extinktion des Natriumäthylnitrolats bei verschiedenen Konzentrationen (0,0086 bis 0,2771 Mol/Liter Lösung) in Gegenwart von jeweils 10% freiem Alkali (bezogen auf die Nitrolatkonzentration) bei 25° C ermittelt. Da sich die Extinktion im sichtbaren Spektralbereiche im Violett am größten erwies, wurden alle weiteren Messun-

gen mit Hilfe des Filters S 43,4/20 durchgeführt. Bei den untersuchten Lösungen waren die Konzentrationen des Natriumäthylnitrolats 0,01 und 0,1 Mol/Liter Lösung; das Verhältnis von freiem Natriumhydroxyd zu Natriumäthylnitrolat variierte von 0,1 bis 100. In Tabelle 1 sind die Ergebnisse eines Versuches als Beispiel wiedergegeben.

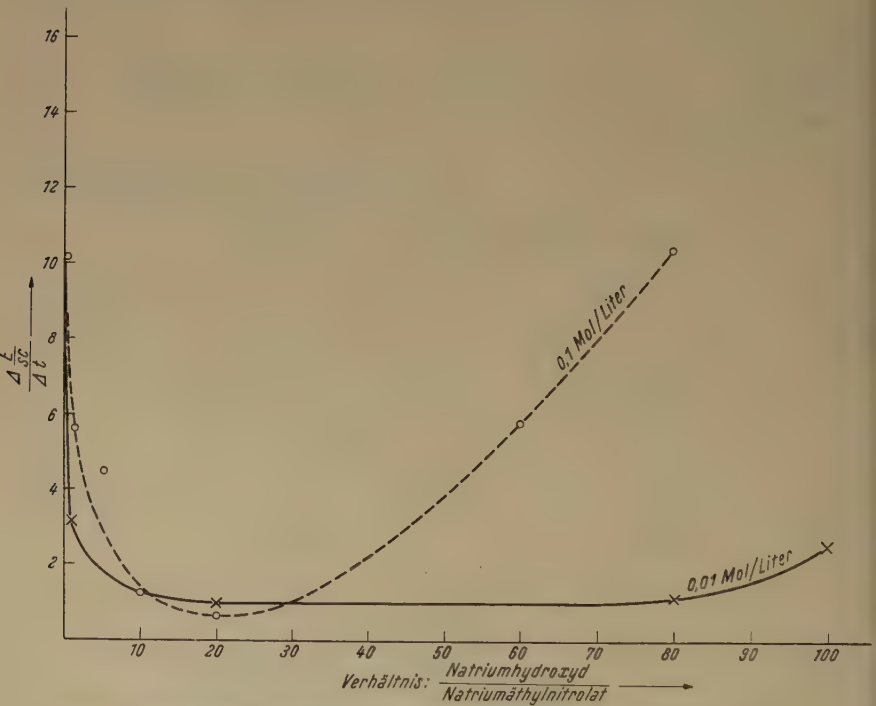


Abb. 3. Zersetzlichkeit wäßriger Natriumäthylnitrolatlösungen (0,1 und 0,01 Mol/Liter) in Abhängigkeit vom Laugenüberschuß (25° C).

Tabelle 1. Änderung der Extinktion E einer Natriumäthylnitrolatlösung ($c = 0{,}111$ Mol/Liter) mit der Zeit bei 25° C; Konzentration des überschüssigen Natriumhydroxyds 0,0111 Mol/Liter; Schichtdicke $s = 0{,}103$ cm.

Zeit	E	E/s	$E/(s \cdot c)$
14 Min.	0,84	8,2	73,4
1 Std. 16 „	0,71	6,9	62,1
2 Stdn. 14 „	0,61	5,9	53,1
3 „ 14 „	0,51	5,0	44,7
4 „ 15 „	0,40	3,9	34,7
9 „ 15 „	0,11	1,0	9,2

In den Abb. 1 und 2 ist von einer Anzahl von Versuchen die Größe $E/(s \cdot c)$ als Funktion der Zeit aufgetragen. Die Extrapolationen dieser Werte auf die Zeit 0, die den molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten ε ergeben, liefern Zahlen, die um den Wert $\varepsilon = 80$ streuen. Bei niedrigen Alkalikonzentrationen sind die Streuungen geringer als bei höheren. Bis zu 20fachem Überschuß an Natronlauge erhält man

für die Natriumäthylnitrolatkonzentrationen $c = 0{,}01$ und 0,1 annähernd den gleichen Wert, im Mittel $\varepsilon = 78 \pm 4$ (*Zeiss*-Filter S 43,4/20, Schichtdicke in cm). In diesem Konzentrationsbereiche gilt somit das *Beer*sche Gesetz. Aus der Neigung der Kurven läßt sich ein Bild über die Instabilität der Natriumäthylnitrolatlösungen bei verschiedenen Laugenkonzentrationen gewinnen.

In besonders übersichtlicher Weise zeigt Abb. 3 die Stabilitätsverhältnisse der alkalischen Natriumäthylnitrolatlösungen. Die Abnahme des jeweiligen Wertes $E/(s \cdot c)$ in der 1. Std. ist als Maß für die Veränderlichkeit des Nitrolats gegen den entsprechenden Laugenüberschuß aufgetragen. Man erkennt, daß Lösungen mit zirka 20fachem Laugenüberschuß am beständigsten sind. Demnach können in Zersetzung begriffene Äthylnitrolsäurelösungen mit Lauge praktisch gestoppt und photometriert werden, wenn dafür gesorgt wird, daß die Konzentration des Natriumäthylnitrolats etwa 0,01 Mol/Liter und das Verhältnis des Salzes zum freien Alkali ungefähr 1 : 20 beträgt. Unter diesen Bedingungen nimmt die Konzentration des Salzes pro Std. um weniger als 1% ab.

Zusammenfassung.

1. Es wird die Abhängigkeit der Stabilität alkalischer Natriumäthylnitrolatlösungen von der Konzentration der überschüssigen Lauge mit Hilfe des *Zeiss*schen Stufenphotometers nach *Pulfrich* untersucht.

2. Es werden die Bedingungen ermittelt, unter welchen die Zersetzung von Äthylnitrolsäurelösungen durch Lauge praktisch gestoppt wird und der jeweilige Gehalt an Äthylnitrolsäure photometrisch ermittelt werden kann.

3. Für Natriumäthylnitrolatlösungen von den Konzentrationen 0,01 bis 0,1 Mol/Liter wurde bis zu 20fachem Überschuß an Natronlauge (bezogen auf die Nitrolatkonzentration) die Gültigkeit des *Beer*schen Gesetzes nachgewiesen.

Kinetische Untersuchungen über den Zerfall der Äthylnitrolsäure in saurer Lösung.

Von

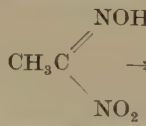
A. Maschka und A. Mirna[1].

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Wien.

Mit 5 Abbildungen.

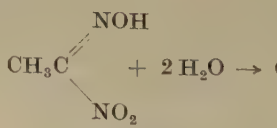
(Eingelangt am 4. Okt. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 12. Okt. 1950.)

Der Zerfall der Äthylnitrolsäure in schwefelsaurer Lösung wurde von *V. Meyer*[2] eingehend studiert, so daß die Stöchiometrie des Umsatzes



$$CH_3C(=NOH)NO_2 \rightarrow CH_3COOH + N_2O \qquad (1)$$

gesichert erscheint. Diese Bruttogleichung zerlegt *Meyer* in folgende Teilreaktionen:



$$CH_3C(=NOH)NO_2 + 2\,H_2O \rightarrow CH_3COOH + NH_2OH + HNO_2 \qquad (2)$$

$$NH_2OH + HNO_2 \rightarrow 2\,H_2O + N_2O \qquad (3)$$

und hat in diesem Zusammenhang den Umsatz (3) gleichfalls eingehend untersucht[3]. *Wieland* konnte später, allerdings am Beispiel der Benznitrolsäure, die von *Meyer* angegebene Reaktion (1) noch weiter aufspalten, indem er nachwies, daß zunächst Nitriloxyd und salpetrige Säure entstehen[4]. Frühere Untersuchungen an Benznitriloxyd zeigen, daß es in ätherischer Lösung beim Behandeln mit Salzsäure in die entsprechende Karbonsäure

---

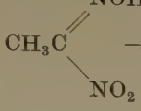
[1] Auszug aus der Dissertation von *A. Mirna*, Techn. Hochschule Wien (1949).

[2] Liebigs Ann. Chem. **175**, 127 (1875). — Vgl. auch *J. Tscherniak*, Liebigs Ann. Chem. **180**, 166 (1876).

[3] Liebigs Ann. Chem. **175**, 141 (1875). — Vgl. auch *W. Wislicenus*, Ber. dtsch. chem. Ges. **26**, 771 (1893).

[4] *W. Wieland*, Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 418 (1907).

und Hydroxylamin übergeht[5]. Wenn man annimmt, daß für Äthylnitrolsäure und Äthylnitriloxyd in wäßrigen, sauren Lösungen dasselbe gilt, dann kann man die Reaktion (2) weiter zerlegen in:



$$CH_3C(NOH)NO_2 \rightarrow CH_3CNO + HNO_2 \qquad (2a)$$

$$CH_3CNO + 2\,H_2O \rightarrow CH_3COOH + NH_2OH \qquad (2b)$$

In der vorliegenden Arbeit wird der Bruttoumsatz (1) in saurer Lösung kinetisch untersucht, und zwar sowohl an der Abnahme der Nitrolsäure, als auch an der Bildung des Stickoxyduls. Die Verfolgung eines Versuches gleichzeitig nach beiden Arten hatte sich wegen verschiedener, durch das Probeziehen aus der flüssigen Phase hervorgerufener Mängel als nachteilig erwiesen. Es wurden daher unter jeweils gleichen Ausgangsbedingungen Versuche entweder nur an der Abnahme der Nitrolsäure oder nur an der Bildung des Stickoxyduls gemessen.

Experimentelles.

Die Darstellung der Äthylnitrolsäure erfolgte im wesentlichen nach dem von *Meyer*[6] beschriebenen, etwas modifizierten Verfahren[7].

Apparatur. Die Versuche wurden in einer „Reaktionsente" (Inhalt etwa 600 ccm) vorgenommen, die im Thermostaten geschüttelt wurde (Abb. 1). Durch den Trichterhahn *1* werden die Lösungen eingebracht. Über den Hahn *3* wird unter Verwendung einer Glasspirale die Verbindung mit der Gasbürette hergestellt. Die Entnahme von Proben aus der Reaktionslösung zur Bestimmung der Nitrolsäurekonzentration erfolgt über Hahn *2*, indem man durch Heben des Niveaugefäßes *N* in der Ente Überdruck herstellt und so durch das am oberen Ende gekrümmte Steigrohr durch den offenen Hahn *2* Flüssigkeit in ein Meßgefäß herausdrückt. Die ersten Anteile aller entnommenen Proben wurden verworfen.

Versuchsdurchführung. Unmittelbar vor Versuchsbeginn wurde eine gewogene Menge frisch bereiteter Nitrolsäure in Wasser, das bereits die Versuchstemperatur hatte, zur gewünschten Konzentration gelöst[8]. Zur Kontrolle wurde jeweils der molare Extinktionskoeffizient ε ermittelt, indem eine Probe dieser Lösung mit destilliertem Wasser auf ein bestimmtes Volumen — entsprechend dem Säurezusatz beim Versuch — verdünnt wurde. Davon wurden 5 ccm zur „Stoppung" verwendet, wobei in der später beschriebenen Weise verfahren wurde. Der Rest der Lösung wurde in die Ente eingebracht und sodann mit einer bekannten Menge verdünnter Schwefelsäure von ent-

---

[5] *A. Werner* und *H. Buss*, Ber. dtsch. chem. Ges. **27**, 2193 (1894).

[6] Liebigs Ann. Chem. **175**, 97 (1875). — Vgl. auch *J. Tscherniak*, Liebigs Ann. Chem. **180**, 166 (1876).

[7] Vgl. die vorangehende Arbeit von *H. Schmid*, *A. Maschka* und *E. Eipeltauer*.

[8] Die Zersetzlichkeit wäßr. Nitrolsäurelösungen schloß eine Vorratshaltung in Form einer Stammlösung aus.

sprechender Temperatur versetzt[9], so daß die entstehende Mischung schon Versuchstemperatur hatte.

Die Menge des im Verlaufe der Reaktion entstehenden Stickoxyduls wurde in der Bürette abgelesen. Als Sperrflüssigkeit verwendeten wir Paraffinöl oder Quecksilber.

Zur Bestimmung der Abnahme der Nitrolsäurekonzentration wurden dem Reaktionsgemisch von Zeit zu Zeit Proben entnommen und mit überschüssiger Natronlauge versetzt. Dadurch wird einerseits die Reaktion „gestoppt" und anderseits geht die Nitrolsäure in das intensiv rot gefärbte Nitrolat über, dessen Konzentration photometrisch leicht bestimmbar ist[7]. Es wurde die Feststellung gemacht, daß beim Einlaufenlassen der Stopplauge

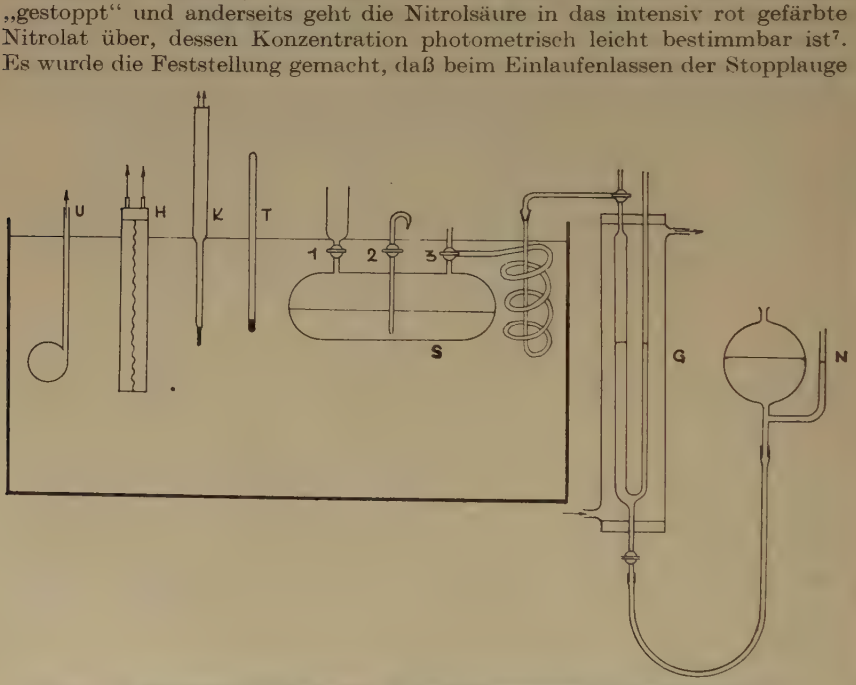


Abb. 1. G Gasbürette, N Niveaugefäß, K Kontaktthermometer, T Kontrollthermometer, H Heizkörper, S Schüttelente, U Umlaufpumpe.

in die saure Reaktionslösung die Extinktionswerte um einige Prozente größer waren als beim umgekehrten Vorgang, bei dem während des Stoppens offenbar ein größerer Zerfall an Nitrolsäure auftritt. Es wurde daher die Stoppung stets durch Einlaufenlassen der Lauge in die saure Lösung bewerkstelligt.

Da entsprechend der Schwefelsäure, die in den Versuchslösungen vorhanden ist, in den gestoppten Lösungen wechselnde Mengen an Natriumsulfat gelöst waren, mußte dessen Einfluß auf die Extinktion festgestellt werden. Tabelle 1 und Abb. 2 zeigen die Verhältnisse.

Es ergibt sich ein schwaches Ansteigen der Extinktion mit zunehmender Natriumsulfatkonzentration. Um den dadurch bedingten Fehler einzuengen, wurde bei allen Versuchen unter Verwendung einer mit der entsprechenden Menge Natriumsulfat versetzten Natronlauge gestoppt, so daß die Konzentration des Natriumsulfats in der Endlösung stets 1 Mol/Liter betrug. Mit

[9] Ist die Reihenfolge des Zusammenbringens der Komponenten anders, dann kann sich während des Herstellens des Reaktionsgemisches ein beträchtlicher Teil der Nitrolsäure zersetzen.

Tabelle 1. Einfluß der Natriumsulfatkonzentration auf die Extinktion.
0,005 Mole nitrolsaures Natrium/Liter; 0,1 Mol Natriumhydroxyd/Liter; Schichtdicke $s = 2{,}005$ cm, Temp. 20° C.

Na_2SO_4-Zusatz Mole/Liter	0	0,025	0,125	0,250	0,500	0,750	1,00
Extinktion	0,74	0,74	0,73	0,74	0,76	0,77	0,81

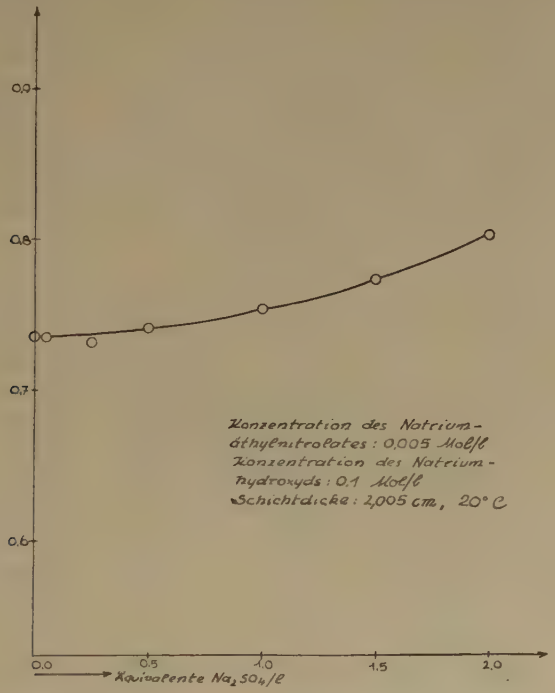


Abb. 2. Einfluß der Natriumsulfatkonzentration auf die Extinktion bei 20° C.

einer Lösung von 0,005 Molen nitrolsaurem Natrium und 1 Mol Natriumsulfat pro Liter wurde zwischen 15 und 35° C die Temperaturabhängigkeit der Extinktion gemessen. Innerhalb dieses Temperaturintervalles ergab sich eine Zunahme der Extinktion um etwa 6% (siehe Tabelle 2 und Abb. 3).

Tabelle 2. Temperaturabhängigkeit der Extinktion.
0,005 Mole nitrolsaures Natrium, 1 Mol Natriumsulfat und 0,1 Mol Natriumhydroxyd pro Liter; Schichtdicke $s = 2{,}005$ cm.

Temperatur ° C	15	20	25	30	35
Extinktion	0,79	0,81	0,82	0,83	0,84

Beim Stoppen wurde folgendermaßen verfahren: 5 ccm Stopplösung wurden unter Kühlung in 5 ccm der Probelösung so einlaufen gelassen, daß

die Temp. dabei nicht über 20° C anstieg. Die Konzentrationen der Stopplösung an Lauge und Natriumsulfat waren so gewählt, daß in der Endlösung das Verhältnis von nitrolsaurem Natrium zur freien Natronlauge etwa 1 : 20, bei Versuchen in schwefelsaurer Lösung die Konzentration des Natriumsulfats jeweils 1 Mol/Liter und die des nitrolsauren Natriums ungefähr 0,01 Mol/Liter betrug.

Versuchsbedingungen. Die Konzentration der Nitrolsäure wurde im Bereiche 0,005 bis 0,015 Mole/Liter variiert; in den meisten Fällen betrug

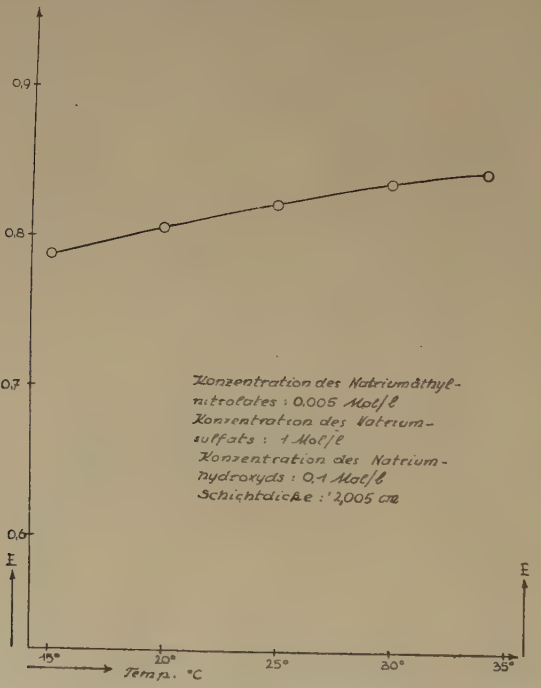


Abb. 3. Einfluß der Temperatur auf die Extinktion.

sie etwa 0,01 Mol/Liter. Den Reaktionslösungen wurden wechselnde Mengen Schwefelsäure (0,05 bis 2 Mole/Liter) zugesetzt. Es werden auch einige Ergebnisse von Versuchen mit Salzsäurezusatz mitgeteilt. Die Untersuchungen wurden bei 20, 30 und 40° C durchgeführt.

Ergebnisse.

Die photometrisch gemessenen Versuche. Die Auswertung der Versuchsdaten zur Ermittlung der Potenz, mit der die Nitrolsäurekonzentration in die Geschwindigkeitsgleichung eingeht, zeigt, daß für die erste Ordnung gangfreie und annähernd konstante Werte für den Geschwindigkeitskoeffizienten erhalten werden. Ersetzt man im Geschwindigkeitskoeffizienten erster Ordnung

$$k = \frac{1}{t_2 - t_1} \log \frac{a - x_1}{a - x_2}$$

die jeweiligen Konzentrationen $(a - x)$ der Nitrolsäure durch die gemessenen Extinktionswerte E gemäß

$$E = \varepsilon\, c\, s = \varepsilon\, (a - x)\, s$$

$$a - x = \frac{E}{\varepsilon\, s}$$

dann erhält man

$$k = \frac{1}{t_2 - t_1} \log \frac{E_1 s_2}{E_2 s_1}.$$

In Tabelle 3 sind beispielsweise die Daten eines Versuches wiedergegeben. Die aus anderen Versuchen berechneten Mittelwerte der Geschwindigkeitskoeffizienten sind in Tabelle 4 verzeichnet. Bei allen Versuchen wurde bis zu einem etwa 80- bis 90%igen Umsatz gemessen.

Tabelle 3.

Konz. der Schwefelsäure: 1,50 Mole/Liter; Konz. der Nitrolsäure: 0,0101 Mole/Liter; Schichtdicke: $s = 2{,}005$ cm; $\varepsilon = 79{,}5$; Temp. 39,5° C.

Zeit in Stdn.	Extinktion E der gestoppten Lösung	$10^4 \frac{E}{\varepsilon\, s}$	$\log 10^4 \frac{E}{s\, \varepsilon}$	$k \cdot 10^3$
0,00	0,798	50,1	1,6998	
0,25	0,629	39,5	1,5966	(412)
0,75	0,584	36,7	1,5647	64
1,75	0,512	32,3	1,5079	57
2,25	0,488	30,7	1,4871	42
3,25	0,442	27,7	1,4425	45
4,00	0,411	25,8	1,4116	41
5,00	0,356	22,3	1,3483	63
6,00	0,309	19,4	1,2867	62
10,00	0,173	10,9	1,0374	62
23,50	0,036	2,26	0,3541	51
				Mittel: 54

In Abb. 4 sind die Ergebnisse von Versuchen mit verschiedenen Schwefelsäurekonzentrationen bei annähernd gleicher Konzentration der Nitrolsäure und in Abb. 5 die daraus berechneten Geschwindigkeitskoeffizienten in Abhängigkeit von der Normalität der Schwefelsäure dargestellt. Es ist ersichtlich, daß der Zerfall der Nitrolsäure offenbar von H-Ionen katalysiert wird und daß bis etwa 3 n Schwefelsäure Proportionalität zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und der Schwefelsäurenormalität besteht. Es ist dies jener Bereich, in dem auch die mittlere Ionenaktivität der Schwefelsäure mit der Normalität linear ansteigt. Hier ergibt sich als Mittelwert für den durch die Normalität der

Schwefelsäure dividierten Geschwindigkeitskoeffizienten $\frac{2\,k}{(H_2SO_4)} = 0{,}018$ (39,5° C; Zeit in Stdn.). In konzentrierteren Schwefelsäuren nimmt die katalytische Wirksamkeit stärker zu.

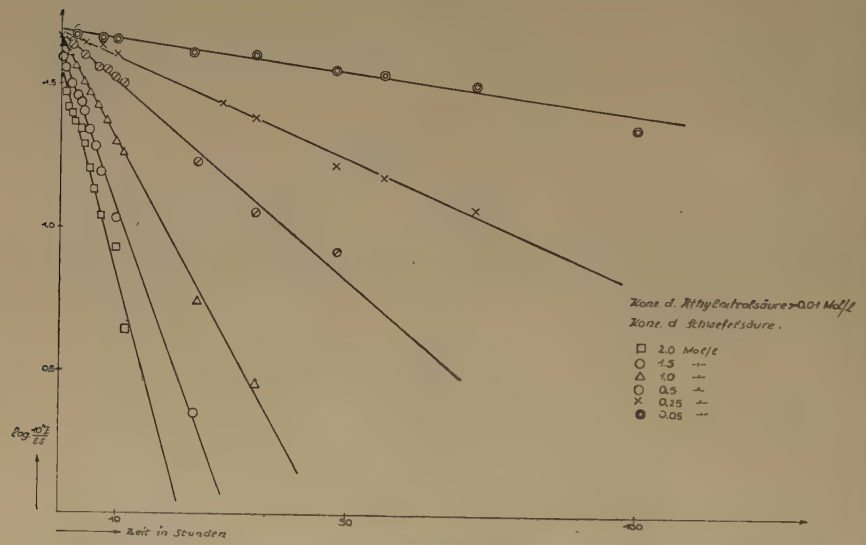


Abb. 4. Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Schwefelsäurekonzentration (39,5° C).

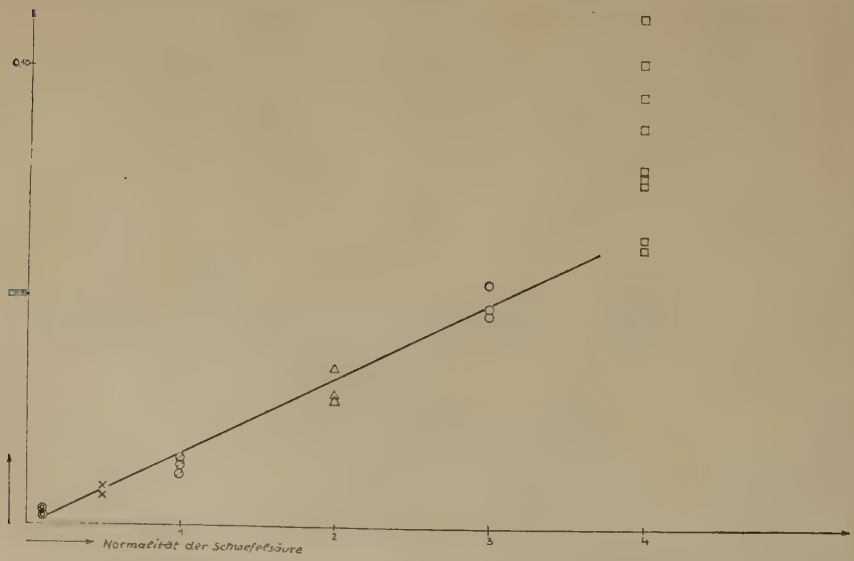


Abb. 5. Abhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten k von der Normalität der Schwefelsäure (39,5° C).

Aus einigen mit Salzsäure durchgeführten Versuchen (vgl. Tabelle 4) ergibt sich ebenfalls der katalytische Einfluß der H-Ionen. Es zeigte sich, daß in salzsaurer Lösung ein viel schnellerer Zerfall der Nitrolsäure

Tabelle 4. Mittelwerte der Geschwindigkeitskoeffizienten einiger an der Abnahme der Nitrolsäure gemessener Versuche.

$$k = \frac{1}{t_2 - t_1} \log \frac{a - x_1}{a - x_2} \quad \text{(Zeit in Stdn.)}$$

Versuch Nr.	Nitrolsäure (Mole/Liter)	Schwefelsäure (Mole/Liter)	Temp. ° C	$k \cdot 10^3$	$\frac{k \cdot 10^3}{(H_2SO_4)/2}$
1	0,0100	2,00	39,5	78	20
2	0,0101	2,00	39,5	63	16
3	0,0101	1,50	39,5	54	18
4	0,0099	1,50	39,5	47	16
5	0,0100	1,00	39,5	30	15
6	0,0101	1,00	39,5	34	17
7	0,0100	0,500	39,5	15	15
8	0,0099	0,500	39,5	15	15
9	0,0099	0,250	39,5	8,8	18
10	0,0110	0,250	39,5	8,7	17
11	0,0100	0,050	39,5	2,8	(28)
12	0,0100	0,050	39,5	2,7	(27)
13	0,0145	2,00	39,5	76	19
14	0,0193	2,00	39,5	90	23
15	0,00535	2,00	39,5	61	15
16	0,00535	2,00	39,5	75	16
17	0,0106	1,00	39,5	31	16
18	0,0104	1,00	39,5	34	17
19	0,0099	0,500	39,5	16	16
20	0,0102	0,500	39,5	16	16
21	0,00980	2,00	40	120	(30)
22	0,00921	2,00	30	49	—
23	0,0102	2,00	20	19	—
				Mittel:	18

Versuch Nr.	Nitrolsäure (Mole/Liter)	Salzsäure (Mole/Liter)	Temp. ° C	$k \cdot 10^3$
24	0,0100	2,00	30	84
25	0,00508	2,00	20	31
26	0,0100	2,00	40	228
27	0,00500	4,00	30	~ 600
28	0,0106	4,00	20	~ 240
29	0,00518	4,00	40	~ 1550

erfolgt als in schwefelsaurer Lösung, daß die Reproduzierbarkeit dieser rascher ablaufenden Versuche (HCl-Konzentrationen 2 und 4 Mole Liter) noch weniger befriedigend ist als in 4 n Schwefelsäure und daß die Werte für den Geschwindigkeitskoeffizienten selbst innerhalb eines Versuches beträchtliche Streuungen aufweisen. Ferner ergab sich, daß bei Erhöhung der HCl-Konzentration die Geschwindigkeit viel stärker zunimmt als einer linearen Abhängigkeit von der Normalität oder mittleren Ionenaktivität der Salzsäure entspricht.

Die aus den Werten der Tabelle 4 berechenbaren Temperaturkoeffizienten der Geschwindigkeitskoeffizienten weisen den üblichen Wert von etwa 2,5 auf.

Die an der Stickoxydulentwicklung gemessenen Versuche. Die Zahl der Schüttelungen pro Minute war bei diesen Versuchen so bemessen, daß die Versuchsergebnisse davon unabhängig waren. Wir betrachteten dies als Kriterium dafür, daß die Verteilung des Stickoxyduls zwischen Lösung und Gasraum ständig im Gleichgewicht war. Die Auswertung geschah in der Weise, daß aus der bekannten Einwaage das nach der Stöchiometrie von (1) theoretisch entwickelbare Stickoxydulvolumen v_{th} (reduziert auf Normalbedingungen) berechnet wurde; die Differenz Δv zwischen diesem Wert und dem jeweils schon entwickelten Gasvolumen (reduziert auf Normalbedingungen) ist dann proportional der noch nicht umgesetzten Menge der Nitrolsäure[10].

Die Auswertung der Versuche ergab für das Gesetz erster Ordnung — wie die in den Tabellen 5 und 6 für einige Versuche wiedergegebenen

Tabelle 5.

Konz. der Schwefelsäure: 0,5 Mole Liter; Konz. der Nitrolsäure: 0,0100 Mol/Liter; 39,5° C.

Zeit (Stdn.)	v (ccm)	Δv (ccm)	log Δv	$k \cdot 10^3$
0	0	(v_{th} =) 45,99	1,6628	—
0,5	1,68	44,31	1,6464	33
1,5	3,5	42,49	1,6284	18
2,0	4,1	41,89	1,6222	12
3,0	5,72	40,27	1,6053	17
5,0	8,05	37,94	1,5786	13
7,0	10,8	35,19	1,5465	16
10,0	14,2	31,79	1,5024	15
24,0	24,5	21,49	1,3324	17
28,0	26,8	19,19	1,2833	13
			Mittel:	15

[10] Korrekturen, welche die Löslichkeit des Stickoxyduls und ihre Abhängigkeit von p_{N_2O}, Temperatur und ionaler Konzentration berücksichtigen, wurden nicht angebracht.

Werte zeigen — Geschwindigkeitskoeffizienten, die — wenigstens im Bereich geringer Mineralsäurekonzentration — hinreichend konstant und bis 90% Umsatz gangfrei waren, so daß man sie zu vergleichenden Betrachtungen heranziehen kann. Auch hier läßt im stark sauren Medium (rascher Reaktionsablauf) die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse sehr zu wünschen übrig. Es fällt auf, daß nach dieser Berechnungsweise sich

Tabelle 6. Mittelwerte der Geschwindigkeitskoeffizienten einiger an der Bildung von Stickoxydul gemessener Versuche.

$$k = \frac{1}{t_2 - t_1} \log \frac{(\Delta v)_1}{(\Delta v)_2} \quad \text{(Zeit in Stdn.)}$$

Versuch Nr.	Nitrol-	Schwefel-	Temp. ° C	$k \cdot 10^3$	$\frac{k \cdot 10^3}{(H_2SO_4)^2}$
	säure				
	Mole Liter				
30	0,0102	2,00	39,5	82	20
31	0,0112	2,00	39,5	86	21
32	0,0101	2,00	39,5	87	22
33	0,00980	1,00	39,5	41	20
34	0,00970	0,500	39,5	21	21
35	0,0100	0,500	39,5	15	15
36	0,00813	2,00	30,0	30	—
37	0,0103	2,00	20,0	9,6	—

Versuch Nr.	Nitrol-	Salz-	Temp. ° C	$k \cdot 10^3$
	säure			
	Mole/Liter			
38	0,0101	2,00	30,0	48
39	0,00908	2,00	40,0	150
40	0,00998	2,00	20,0	14

k-Werte ergeben, die für Versuche in Schwefelsäure bei 40° C numerisch mit den nach der anderen Methodik erhaltenen Werten übereinstimmen. Bei tieferen Temperaturen dagegen oder bei Anwendung von Salzsäure erhält man wohl auch annähernd konstante und gangfreie Werte für die Geschwindigkeitskoeffizienten erster Ordnung, sie sind aber durchwegs kleiner als die nach der anderen Versuchsmethodik gewonnenen.

Die aus Tabelle 6 berechenbaren Temperaturkoeffizienten der Geschwindigkeitskoeffizienten sind größer als jene der an der Nitrolsäureabnahme gemessenen Versuche.

Aus diesen Befunden kann nichts Näheres über Zwischenreaktionen oder Zwischenstoffe gesagt werden, die zur Bildung des Stickoxyduls

führen. Einen Hinweis über ein auftretendes Zwischenprodukt erhält man jedoch, wenn man die im Reaktionsgemisch intermediär gebildete salpetrige Säure[11] zerstört. Zu diesem Zwecke haben wir einige Reaktionslösungen mit Harnstoff oder Aminosulfosäure versetzt. In diesem Falle gibt eine mit Natronlauge eben neutralisierte Probe des Reaktionsgemisches mit Eisenchlorid eine Rotfärbung. Wir vermuten, daß dieses Zwischenprodukt eine Hydroxamsäure ist. In dieser Richtung werden weitere Untersuchungen angestellt.

Zusammenfassung.

Die Kinetik der Zersetzung der Äthylnitrolsäure in saurer Lösung zu Essigsäure und Stickoxydul wird an der Abnahme der Nitrolsäure und an der Bildung des Stickoxyduls gemessen. Zur Ermittlung der jeweiligen Konzentrationen der Nitrolsäure werden Proben des Reaktionsgemisches mit überschüssiger Natronlauge versetzt; der Gehalt dieser Lösungen an (rotgefärbtem) Natriumsalz der Nitrolsäure wird mit dem Stufenphotometer ermittelt. Es wird gefunden, daß unter den gegebenen Versuchsbedingungen die Äthylnitrolsäure nach dem Gesetz erster Ordnung zerfällt und daß diese Reaktion von Wasserstoffionen katalysiert wird.

---

[11] Sie kann durch Zusatz von Kaliumjodid nachgewiesen werden, das zu Jod oxydiert wird.

Der Mechanismus der Bildung der Styrol-Chloranil-Mischpolymerisate.

Von

J. W. Breitenbach und H. Karlinger.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 9. Okt. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 12. Okt. 1950.)

Die makromolekularen Reaktionsprodukte, die aus Styrol und Chloranil bei Gegenwart von Benzoylperoxyd entstehen, wurden schon von *Breitenbach* und *Schneider*[1] als Mischpolymerisate erkannt. Ihre Struktur wurde von *Breitenbach* und *Renner*[2] aufgeklärt. Es handelt sich um Mischpolymerisate zwischen Styrol und Chloranil, in denen das Chloranil als Tetrachlorhydrochinonäther gebunden ist. Die mittlere Zahl der Styrolreste zwischen zwei Chloranilresten ist dabei vom Mischungsverhältnis Styrol-Chloranil im Polymerisationsansatz abhängig; ihr Grenzwert für hohe Chloranilkonzentrationen ist eins, das heißt das Verhältnis Chloranilrest : Styrolrest im Mischpolymerisat kann höchstens 1 : 1 sein. Aus einer bei 70° gesättigten Lösung von Chloranil in Styrol wurde z. B. ein Mischpolymerisat vom mittleren Molgewicht 21000 erhalten; es enthält im Mittel 70 Styrol- und 56 Chloranilreste in der Molekel.

Nachdem also die Natur dieser Stoffe als Mischpolymerisate festgelegt ist, erschien es uns wünschenswert, auch die Besonderheiten ihrer Bildung näher zu untersuchen. Drei Umstände sind es, die hier von Anfang an auffällig waren:

1. Die Bildung hochmolekularer, durch Alkoholfällung isolierbarer Mischpolymerisate aus Styrol und Chloranil findet nur bei Polymerisationsanregung mit Benzoylperoxyd oder seinen Derivaten, nicht aber bei der thermischen Polymerisation statt.

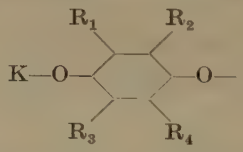
[1] *J. W. Breitenbach* und *H. Schneider*, Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 1088 (1943).

[2] *J. W. Breitenbach* und *A. J. Renner*, Canad. J. Res., Sect. B **28**, 507 (1950).

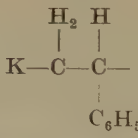
2. Die Bildung der hochmolekularen Mischpolymerisate ist von der chemischen Natur des Chinons stark abhängig. Offenbar ist eine möglichst hohe Halogensubstitution im Kern günstig.

3. Von den bisher untersuchten geben nur die aromatisch substituierten Vinylverbindungen Chloranil-Mischpolymerisate.

Die Punkte 2 und 3 wird man wohl auf Grund der schon weitgehend ausgearbeiteten Mischpolymerisationskinetik verstehen können[3]. Die maßgebenden Größen sind die Reaktionsfähigkeit des Radikals



(*Sauerstoffradikal*; K bedeutet die aus Monomer- und Chinonresten bestehende Molekülkette) gegen die Doppelbindung des Monomeren und die des Radikals



(*Kohlenstoffradikal*; K wie oben) gegen Monomeres und Chinon. Die Reaktionsfähigkeit des Sauerstoffradikals gegen die Carbonylbindung des Chinons wird man wohl allgemein Null setzen können. Außerdem wird auch die Additionsreaktion zwischen Sauerstoffradikal und Kohlenstoffradikal eine ausschlaggebende Rolle spielen. Diese Reaktion bedingt ja mit die Verzögerungswirkung der Chinone, und wenn sie zu rasch verläuft, so wird es auf jeden Fall nur zur Bildung sehr kurzkettiger Produkte kommen. Das Nichteintreten der Bildung hochmolekularer Mischpolymerisate kann darnach zwei Ursachen haben:

1. Die mangelnde Fähigkeit des Sauerstoffradikals, sich an die Kohlenstoffdoppelbindung des Monomeren unter Bildung eines Kohlenstoffradikals anzulagern.

2. Die zu große Fähigkeit des Sauerstoffradikals, sich mit einem Kohlenstoffradikal zu vereinen.

Nicht ohne weiteres klar ist aber der Punkt eins. Um die Verhältnisse quantitativ zu überblicken, haben wir Versuche über den Einfluß der Peroxydkonzentration auf die Bildung der Mischpolymerisate ausgeführt[4].

---

[3] *F. R. Mayo* und *C. Walling*, Chem. Reviews **46**, 191 (1950). — Vgl. auch *J. W. Breitenbach*, *A. Schindler* und *Ch. Pflug*, Mh. Chem. **81**, 21 (1950).

[4] Bezüglich der experimentellen Einzelheiten der in dieser Arbeit mitgeteilten Versuche siehe: *H. Karlinger*, Dissertation Wien (1950).

Tabelle 1. Mischpolymerisation von Styrol mit Chloranil bei Gegenwart von Benzoylperoxyd bei 70°.

Nr.	Polymerisationsansatz: Mole Chinon auf 1 Mol Styrol	Polymerisationsansatz: Mole Peroxyd auf 1 Mol Styrol	Reaktionsdauer in Stdn.	Styrolumsatz in %	Chinonumsatz %	Durch Alkoholfällung gewonnenes Mischpolymerisat: Menge g Mol Styrol	Grundviskosität l/g	Chlorgehalt % [5]
1	$6 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-2}$	0,32	0,64	61,0	—	0,0077	33,29
2	$6 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-4}$	1,0	0,24	14,0	0,178	0,0088	35,00
3	$6 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-4}$	3,33	0,88	45,0	—	0,0088	34,93
4	$6 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-5}$	17,0	0,15	22,0	—	0,0089	33,75
5	$6 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-5}$	48,0	0,21	22,0	0,243	0,0100	33,09
6	$6 \cdot 10^{-3}$	0	130,0	0,30	21,0	Keine Fällung		

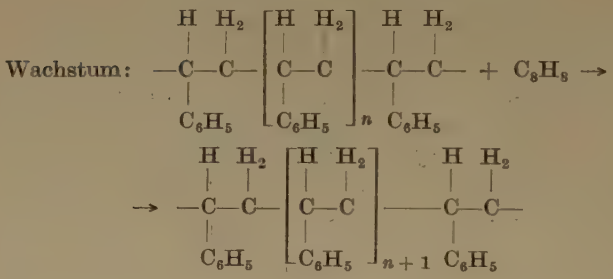
Das wichtigste Ergebnis der Versuche ist, daß bis herab zu der kleinsten verwendeten Peroxydkonzentration Mischpolymerisate von etwa der gleichen Zusammensetzung und Molekelgröße gebildet werden. Beim Fehlen des Peroxyds unterbleibt ihre Bildung vollständig.

Auch bei Gegenwart von Peroxyd ist aber keineswegs das ganze umgesetzte Chloranil im isolierten Mischpolymerisat enthalten. Bei Versuch 2 sind es 52%, bei Versuch 5 43%. Es wird ein beträchtlicher Bruchteil in Form von nicht fällbaren, nicht näher untersuchten Verbindungen gebunden, die natürlich zum Teil auch Mischpolymerisate von niedrigerem Molgewicht sein können.

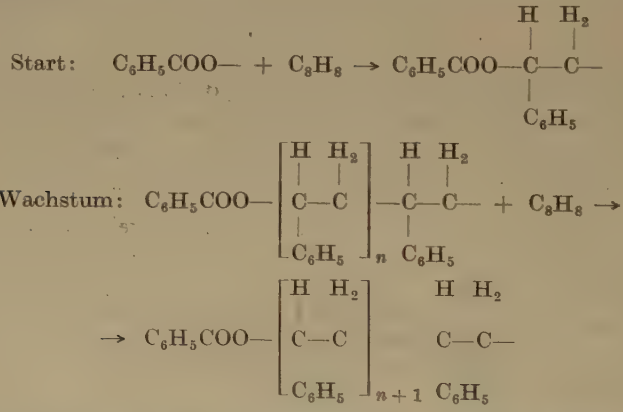
Die sprunghafte Änderung der Tendenz zur Mischpolymerisation bei Zufügung von Benzoylperoxyd zum Styrol-Chloranil-Gemisch steht aber nach unseren Versuchen außer Zweifel. Die Frage nach der Ursache dieses merkwürdigen Verhaltens legt die andere Frage nahe, ob es nämlich noch andere Unterschiede grundsätzlicher Natur zwischen der thermischen und peroxydangeregten Styrolpolymerisation gibt, die vielleicht damit in Verbindung gebracht werden können. In der Tat ist ein solcher Unterschied denkbar. Die thermische Polymerisation verläuft wahrscheinlich über *Bi*radikale, die nach folgenden zwei Reaktionen entstehen:

$$\text{Start:}\quad 2\,C_8H_8 \rightarrow \begin{array}{l} H\ \ H_2\ \ H\ \ H_2 \\ |\ \ \ |\ \ \ |\ \ \ | \\ -C-C-C-C- \\ |\ \ \ \ \ \ \ \ | \\ C_6H_5\ \ C_6H_5 \end{array} ;$$

[5] Die Chlorbestimmungen wurden im mikroanalytischen Laboratorium unseres Institutes ausgeführt. Vgl. *H. Wagner* und *F. Bühler*, Mikrochem., im Druck.



Bei Peroxydanregung sind die wachsenden Ketten dagegen *Mono*radikale, entstanden nach:



Die Erklärung für das unterschiedliche Verhalten gegen Chloranil ist dann die folgende. Bei der thermischen Polymerisation wird durch Addition des Chloranils an das eine Ende des Biradikals, in der Hauptsache wahrscheinlich des bimolekularen, ein Biradikal mit einem Kohlenstoff- und einem Sauerstoffende entstehen. Infolge der großen Reaktionsfähigkeit der beiden Enden miteinander und ihrer räumlichen Nachbarschaft ist die Wahrscheinlichkeit für einen innermolekularen Kettenabbruch sehr groß. Es wird schließlich in der Hauptsache eine Verbindung aus zwei Molekeln Styrol und einer Molekel Chinon entstehen.

Bei den Monoradikalen, die bei Peroxydanregung entstehen, ist dagegen eine solche innermolekulare Kettenabbruchsreaktion natürlich nicht möglich. Hier tritt das Wechselspiel zwischen den Mischpolymerisations-Wachstumsreaktionen und der Abbruchsreaktion zwischen zwei unabhängig voneinander wachsenden Ketten auf.

Die verhältnismäßig geringe Kettenlänge der entstehenden Mischpolymerisate zeigt, daß auch hier die Geschwindigkeit der Vereinigung zweier Radikale groß ist.

Aus den in der Tabelle 1 angegebenen Zahlen kann man auch den

für die Styrol-Chloranil-Mischpolymerisation gültigen r_1-Wert (für $r_2 = 0$) berechnen[3]. Es ergibt sich

$$r_1 = 0{,}003.$$

Dieser Wert hat zweifellos nur eine sehr geringe Genauigkeit, da sicher nicht das gesamte Mischpolymerisat ausgefällt wurde. Aus einem Polymerisationsansatz mit $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ Molen Chloranil auf 1 Mol Styrol wurde z. B. durch Fällung ein Polymerisat mit 16,5% Chlor isoliert, während mit dem obigen r_1 sich ein Chlorgehalt von 24% berechnen würde. Allerdings waren in diesem Falle im gefällten Mischpolymerisat sogar nur 25% des umgesetzten Chloranils gebunden.

Um festzustellen, ob — entsprechend dem oben diskutierten Mechanismus — bei der Mischpolymerisation Peroxydbruchstücke im Polymerisat chemisch gebunden sind, wurde eine Polymerisation mit Anregung durch Di-x-thenoylperoxyd durchgeführt[6]. Der Polymerisationsansatz war $6 \cdot 10^{-3}$ Mole Chloranil und $2 \cdot 10^{-3}$ Mole Thenoylperoxyd auf ein Mol Styrol. Polymerisation durch 4,6 Stdn. bei 70°. Durch 5malige Fällung mit Alkohol wurde ein Polymerisat mit der Grundviskosität $[\eta]_{\text{Tol}} = 0{,}0089$ l/g, Chlorgehalt 27,5% und Schwefelgehalt 0,55%, erhalten[7]. Damit ist bewiesen, daß das Mischpolymerisat Peroxydbruchstücke chemisch gebunden enthält. Eine exakte quantitative Angabe über ihre Zahl kann noch nicht gemacht werden. Aus den vorhandenen osmotischen Molekulargewichtsbestimmungen an solchen Mischpolymerisaten[2] kann man immerhin schließen, daß die Zahl der Peroxydbruchstücke pro Molekel zwischen eins und zwei liegen muß.

Zusammenfassung.

1. Es wird die Mischpolymerisation zwischen Styrol und Chloranil bei variierter Benzoylperoxydkonzentration untersucht.

2. Nur bei Anwesenheit von Peroxyd werden makromolekulare Mischpolymerisate gebildet. Eine wahrscheinliche Erklärung dafür wird gegeben.

3. Das Mischpolymerisat enthält Peroxydbruchstücke chemisch gebunden.

[6] *J. W. Breitenbach* und *H. Karlinger*, Mh. Chem. **80**, 739 (1949).

[7] Die Chlor- und Schwefelbestimmung wurde im mikroanalytischen Laboratorium unseres Institutes ausgeführt. Vgl. Anm. 4.

Einwirkung aromatischer Diazoniumsalze auf ungesättigte Verbindungen.

Von

W. H. Brunner und **J. Kustatscher.**

Aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universität Innsbruck.

(Eingelangt am 13. Juli 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 26. Okt. 1950.)

Von der Erkenntnis ausgehend, daß für die bisher bekannten Kupplungs- und Arylierungsreaktionen ungesättigter Verbindungen mit Diazoniumsalzen in erster Linie eine Polarisation der Doppelbindung ausschlaggebend ist, wurde untersucht, ob die Polarisation der Doppelbindung in α,β-Stellung zum Phenylkern ausreichend ist, um eine Umsetzung mit Diazoniumsalzen zu ermöglichen. Die Versuche haben bewiesen, daß dies der Fall ist.

H. Meerwein[1] führte die Kupplung aromatischer Diazoverbindungen mit Zimtsäure in mineralsaurer Lösung durch, welche mit Natriumacetat gepuffert war, und erhielt Stilbene. Bei den Estern der Zimtsäure hingegen erfolgte eine Anlagerung der beim Zerfall der Diazoverbindungen auftretenden Radikale an die Doppelbindung. Als Nebenprodukte entstehen Halogenbenzole, bei Verwendung von Aceton Halogenaceton.

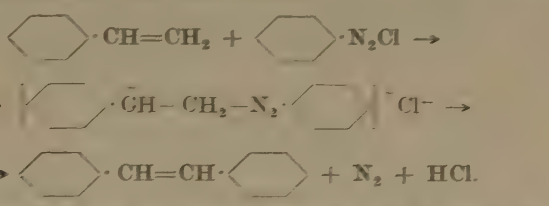
In der vorliegenden Arbeit wird nun untersucht, ob sich Styrol und dessen Derivate unter gleichen oder ähnlichen Versuchsbedingungen mit Diazoniumsalzen zu Stilbenen kuppeln lassen. Die Versuche wurden ausgeführt mit Styrol, α,β-Dimethylstyrol und mit p-Methoxy-α,β-diäthylstyrol [3-Anisyl-hexylen-(3)] als ungesättigten Verbindungen und den Diazoniumsalzen des Anilins, p-Chloranilins, p-Nitranilins und p-Anisidins.

Die Ausbeute nimmt in Richtung der p-ständigen Substituenten des Diazoniumsalzes: —Cl, —NO_2, —H, —OCH_3 ab, ebenfalls nimmt die Ausbeute mit zunehmender Größe des Substituenten an der Doppelbindung ab.

Was den Reaktionsmechanismus der Umsetzung aromatischer

[1] J. prakt. Chem. **152**, 237 (1939).

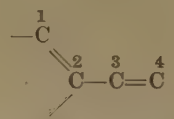
Diazoniumverbindungen mit Aryläthylenen betrifft, so kann man sich vorstellen, daß stickstoffhaltige Zwischenprodukte entstehen, die unter den gegebenen Versuchsbedingungen sehr instabil sind und den Stickstoff schnell abgeben. Dadurch könnte man eventuell die besonders bei Beginn der Kupplungsreaktion auftretende tiefrote Färbung erklären. Der erste Schritt würde also in einer Anlagerung des Diazoniumsalzes an die Doppelbindung bestehen, und zwar ist diese Anlagerung nach *Wizinger*[2] zugleich eine koordinative und eine ionoide:



Durch den Einfluß des Benzolringes wird das α-ständige C-Atom positiviert, wodurch am negativen β-ständigen C-Atom die Anlagerung des Diazoniumkations erfolgt. Die β-ständigen Wasserstoffatome werden beweglich und es erfolgt leicht die Abspaltung des Protons. Ein Beweis für die Richtigkeit der Anschauung *Wizingers* über die Anlagerung des Diazoniumkations an die Doppelbindung ist die Kupplungsfähigkeit β-disubstituierter Äthylene, die solche tieffarbige Additionsverbindungen liefern können. Je positiver das α-C-Atom ist, um so leichter bildet sich das ionoide Zwischenprodukt und um so leichter erfolgt die Kupplung.

Dilthey und *Blankenburg*[3] fanden ebenfalls, daß die Anlagerung des Diazoniumkations immer an einem negativierten C-Atom stattfindet. *Meerwein*[4] nimmt an, daß die erste Stufe der Kupplungsreaktion in einem Zerfall des Diazoniumions in Stickstoff und Arylion besteht und durch die starke Polarisationswirkung der α,β-ungesättigten Carbonylverbindung begünstigt ist. Diese Polarisationswirkung kann, wie durch nachstehende Versuche gezeigt wird, auch durch Aryläthylene hervorgerufen werden, anscheinend aber in schwächerem Ausmaß, was man aus den durchwegs höheren Zerfallstemperaturen des Diazoniumsalzes gegenüber den *Meerwein*schen Versuchen schließen kann. Die Zerfallstemperatur der Diazoniumsalze wird durch unsymmetrische Aryläthylene bedeutend weniger herabgesetzt als durch α,β-ungesättigte Carbonylverbindungen. Nach *Meerwein* ist dieser Effekt um so größer, je größer die Polarisierbarkeit der Doppelbindung und die Polarität ist. Verwendet man als Maß für die Polarisierbarkeit die Molekularrefraktion, so ergibt sich für das konjugierte System

[2] Z. angew. Chem. **46**, 757 (1933).
[3] J. prakt. Chem. **142**, 178 (1935).
[4] J. prakt. Chem. **152**, 237 (1939).



nach den Regeln von *Brühl*[5] infolge der hohen Exaltation der Molekularrefraktion + 1,27[6] eine hohe Polarisierbarkeit. Erfolgt nun im konjugierten (siehe oben) System in $C_1\,C_4$ eine seitliche Substitution, so nimmt die Exaltation um weniges ab; erfolgt zentrale Substitution in $C_2\,C_3$, so nimmt die Exaltation sehr stark ab, womit auch die Polarisierbarkeit entsprechend kleiner erscheint. *Auwers*[6] gibt für die Exaltation der molekularen Refraktion $D = E \cdot M_d$ folgende Werte an: Styrol + 1,27, $\alpha.\beta$-Dimethylstyrol + 0,87, Äthyl-β-dimethylstyrol + 0,71. Stellt man dieser beobachteten Abnahme der Exaltationen die beobachteten Ausbeuten an Kupplungsprodukt mit jeweils gleichem Diazoniumsalz bei gleichen Versuchsbedingungen gegenüber, so sieht man, daß bei abnehmenden Werten der Exaltation auch die Ausbeuten an Kupplungsprodukten rasch abnehmen. Styrol: $E \cdot M_d = + 1{,}27$, Ausbeute 13%; $\alpha.\beta$-Dimethylstyrol: $E \cdot M_d = + 0{,}87$, Ausbeute 2%; 3-Anisyl-hexylen-(3): $E \cdot M_d = + 0.581$, Ausbeute 0,8%. Die Exaltation für das 3-Anisyl-hexylen-(3) wurde von uns gemessen: Sdp. = 127 bis 130°; $d = 0.941$; $n_{20}^D = 1{,}525$. Ber. für $C_{13}H_{18}O$: $M_{20}^D = 59{,}809$. Gef. 60,390; $E \cdot M_d = + 0{,}581$.

Die Auffassung von *Meerwein*, daß das Diazoniumion in Arylion und Stickstoff zerfällt, vermag wohl am zwanglosesten den ersten Schritt der Reaktion zu erklären. Der Zerfall des Diazoniumsalzes, der bei normalen *Sandmeyer*schen Reaktionen bei verhältnismäßig hohen Temperaturen erfolgt, findet unter dem Einfluß stark polarer Reaktionsteilnehmer, polarer Lösungsmittel und nicht zuletzt durch katalytische Wirkung des $CuCl_2$ schon bei viel tieferer Temperatur statt. Das Kupferchlorid reagiert wahrscheinlich unter Bildung der Cuprichlorwasserstoffsäure[7], wie bei der *Sandmeyer*schen Reaktion angenommen wird[8].

Dem komplexen Ion $(CuCl_4)^{2-}$ kann aber nach den schon vorhandenen Erfahrungen keine ausschlaggebende Rolle beim Zerfall des Diazoniumions zugeschrieben werden. *F. Gürtler*[9] meldete im Jahre 1930 ein Patent an, in welchem die Arylierung von Chinonen mit Diazoniumsalzen in Gegenwart von Natriumacetat mit sehr guter Ausbeute beschrieben wird. Nach dem Verfahren der Patentschrift hat später *Kvalnes*[10]

[5] *I. W. Brühl*, Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 878 (1907).
[6] *K. v. Auwers* und *A. Eisenlohr*, J. prakt. Chem. **84**, 32 (1909); **82**, 87 (1907).
[7] *W. H. Brunner* und *H. Perger*, Mh. Chem. **79**, 187 (1948).
[8] *H. H. Hodgson*, J. chem. Soc. London **1942**, 720.
[9] Frdl. **17**, 557 (1930).
[10] *D. E. Kvalnes*, J. Amer. chem. Soc. **56**, 2478 (1934).

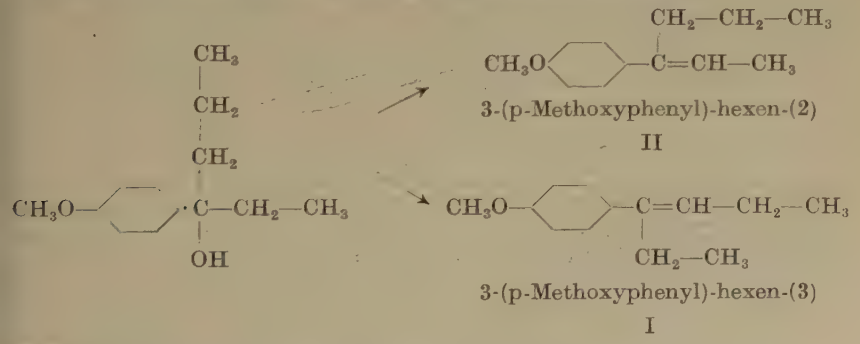
gearbeitet und dabei eine große Anzahl arylsubstituierter Benzochinone dargestellt. Besonders interessiert uns aus seiner Arbeit die Tatsache, daß das weniger reaktionsfähige Naphthochinon-(1,4) mit Benzoldiazoniumchlorid nicht mehr reagiert. Die Kupplung gelang jedoch bei Verwendung sogenannter „starker Diazoverbindungen", so von p-Chlor-, p-Nitro- und p-Carboxy-benzoldiazoniumverbindungen, eine Tatsache, welche auch bei der vorliegenden Arbeit festgestellt wurde. Allerdings wirkte die p-Methoxy-Substitution ausgesprochen ungünstig.

Es wurden auch Versuche unternommen, die Reaktion in wasserfreiem Medium auszuführen. Die Ausbeuten waren nur unbedeutend höher.

Experimenteller Teil.

Das verwendete Styrol war mit 0,5% Hydrochinon stabilisiert. Das α,β-Dimethylstyrol [2-Phenyl-buten-(2)] wurde aus Aceton und Äthylmagnesiumbromid nach der Vorschrift von *Klages*[11] mit einer Ausbeute von 65% dargestellt. Die Darstellung des p-Methoxy-α,β-diäthyl-styrols erfolgte nach der für α,β-Dimethylstyrol von *Klages* angegebenen Vorschrift aus p-Methoxypropiophenon und Propylmagnesiumbromid.

9,72 g Mg-Späne wurden mit 70 ccm Äther bedeckt. Dazu wurden 49,2 g (0,4 Mol) n-Propylbromid, in 80 ccm Äther gelöst, zugegeben. Nach erfolgter Bildung der *Grignard*schen Verbindung wurden unter guter Eiskühlung 32,8 g (0,2 Mol) p-Methoxypropiophenon langsam zugegeben, wobei die Reaktion sehr lebhaft verlief. Nach 12stünd. Stehen wurde der Äther abdestilliert und der sirupöse Rückstand 5 Stdn. am siedenden Wasserbad erwärmt. Anschließend wurde unter guter Kühlung mit Eiswasser und verd. Schwefelsäure zersetzt, bis die Flüssigkeit schwach sauer war. Das abgeschiedene Öl wurde im Scheidetrichter abgetrennt, mit Natriumcarbonat und hernach mit Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Das Öl wurde 2mal bei 15 mm destilliert. Es wurden 27 g eines leicht gelblichen Öles vom Sdp. 127 bis 130° erhalten. Ausbeute 71% d. Th. $n_{20}^{D} = 1{,}5255$. Das Produkt ist identisch mit der von *Smith*[12] aus 3-(p-Methoxyphenyl)-hexanol-(3) durch Wasserabspaltung hergestellten Verbindung.



[11] *A. Klages*, Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 2641 (1902).
[12] *J. Smith*, J. Amer. chem. Soc. **71**, 3083 (1939).

Da *Smith* keine Angaben über die Lage der Doppelbindung macht, wurde eine Oxydation vorgenommen, um aufzuklären, welche der beiden möglichen Verbindungen sich bei der Wasserabspaltung aus dem tertiären Alkohol gebildet hat.

Die Oxydation wurde mit Kaliumpermanganat, wie *Klages*[11] angegeben hat, durchgeführt. 2 g des Öles wurden mit einer Lösung von 5 g Kaliumpermanganat in 200 ccm Wasser und 50 ccm 20%iger Schwefelsäure 5 Stdn. lang geschüttelt; es schied sich ein Öl ab, welches mit Wasserdampf destilliert wurde. Es wurde im Scheidetrichter getrennt und nach dem Trocknen mit Natriumsulfat bei Atmosphärendruck destilliert. Das so erhaltene Produkt hatte einen Sdp. von 272 bis 273° und erstarrte unter Eiskühlung zu einer festen Masse, die einen Schmp. von 26 bis 27° hatte. Es liegt also die Verbindung I vor. Würde die Verbindung II vorliegen, dann müßte bei der Oxydation das bei 275° siedende, aber nicht erstarrende p-Methoxybutyrophenon entstehen. Ein Mischschmp. mit p-Methoxypropiophenon[13] (Schmp. 27°) zeigte keine Depression.

Umsetzung von Benzoldiazoniumchlorid mit Styrol.

5,2 g Styrol (0,05 Mol) wurden in 40 ccm Aceton gelöst und darin 8 g Natriumacetat suspendiert. Diese Lösung wurde unter starkem Rühren auf 0° abgekühlt und mit einer Diazolösung versetzt, welche aus 4,7 g Anilin hergestellt war. Nach der Zugabe von 1 g Cuprichlorid wurde langsam erwärmt, worauf bei 20° die Stickstoffentwicklung einsetzte. Die Reaktion verlief 12 Stdn. lang bei 35 bis 40°, da erst bei dieser Temp. eine rege N_2-Entwicklung stattfand. Nach 12 Stdn. war das Diazoniumsalz noch nicht vollständig umgesetzt. Nach 1stünd. Erwärmen auf 50° war die Reaktion beendet. Das Reaktionsgemisch wurde der Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei bis auf 0,4 g eines Harzes alles überging. Das mit Äther aufgenommene Öl wurde bei 15 mm destilliert, der über 100° siedende Anteil nochmals bei 139 bis 141° und 15 mm rektifiziert. Neben diesem öligen Anteil sublimiert noch eine feste Substanz. Die ölige Substanz wurde mit einer minimalen Menge Jod in eine feste Substanz umgelagert. Diese kristallisiert aus Alkohol; Schmp. 123 bis 124°. Die Ausbeute betrug 23%. Das Verhältnis der beiden stereoisomeren Stilbene war: 90% ölige cis-Form und 10% feste trans-Form. Eine genaue Bestimmung der beiden Formen war deshalb schwierig, da sich die ölige cis-Form bei der Destillation teilweise in die feste trans-Form umlagert, anderseits die trans-Form leicht sublimiert. Die Umlagerung gelingt vollständig, wenn man 4 Tage bei 12 mm auf 75° erwärmt. Zur Charakterisierung wurde das Stilben in das Dibromid (Schmp. 237° nach der Vorschrift von *Forst* und *Zinke*[14]) übergeführt.

Umsetzung von Diazo-p-anisidin mit Styrol.

5,2 g Styrol wurden in der gleichen Weise wie beim Benzoldiazoniumsalz mit dem Diazotat aus 6,1 g p-Anisidin unter Zugabe von 1 g Cuprichlorid umgesetzt. Die N_2-Entwicklung begann erst bei 30° und wurde bei 45° lebhaft. Nach 8stünd. Erwärmen auf 40 bis 45° war sie beendet. Bei der Wasserdampfdestillation gingen wenig flüchtige Anteile über. Es konnte im Destillat p-Chloranisol nachgewiesen werden (Schmp. 198°). Der Rückstand wurde ausgeäthert, nachdem die Flüssigkeit mit Salzsäure deutlich

[13] *A. Mailhe*, Bull. Soc. chim. France (4) **15**, 326 (1914).
[14] *C. Forst* und *Th. Zinke*, Liebigs Ann. Chem. **182**, 261 (1876).

sauer gestellt war. Das resultierende Öl wurde der Destillation unterworfen. $Sdp._{15}$ 142 bis 145°. Es wurde 1 g eines gelblichen Öles erhalten, welches die labile Form des p-Methoxystilbens war. Im Laufe einer Woche erstarrt das Öl zu einer kristallinen Masse, aus der durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Eisessig reine farblose Kristalle von p-Methoxystilben erhalten wurden. Schmp. 132 bis 133° unkorr. Lit. Schmp. 135°[15]. Läßt man den Rückstand der Wasserdampfdestillation 4 Tage stehen, so erhält man direkt das p-Methoxystilben in weißen Blättchen von obigem Schmp. Ausbeute 13% d. Th. Das daraus nach der Vorschrift von *Walther* und *Wetzlich*[16] dargestellte Dibromid zeigte den Schmp. 177°.

Umsetzung von Diazo-p-nitranilin mit Styrol.

6,9 g (0,05 Mol) fein zerriebenes p-Nitranilin wurden in 14 g 33%iger Salzsäure gelöst und mit 5 g Wasser versetzt. Unter Zugabe von 15 g Eis wurden 3,5 g Natriumnitrit, gelöst in 5 g Wasser, auf einmal zugegeben. Die klare Diazolösung wurde dann wie beim Benzoldiazoniumchlorid verarbeitet. Auf Zugabe von 1 g Cuprichlorid trat rasch eine N_2-Entwicklung ein. Die deutliche Wärmetönung wurde durch Außenkühlung beseitigt. Nach $1^1/_2$ Stdn. bei 25° war die Reaktion beendet. Bei der Wasserdampfdestillation geht Aceton und Dichloraceton über, zurück bleibt ein zähes rotes Öl, welches isoliert und einer Vakuumdestillation unterworfen wurde. Bei 9 mm ging bei 115° ein gelbliches Öl über, welches durch normale *Sandmeyer*-Reaktion entstandenes p-Nitrochlorbenzolwar. Schmp. 83°. 0,9 g = 14% d. Th. Bei 9 mm und 170° verwandelte sich das Öl in eine feste Masse. Es ist in Analogie zu den früheren Versuchen anzunehmen, daß hier die bisher noch nicht beschriebene Umwandlung der labilen flüssigen Form des Nitrostilbens in die feste kristalline Form erfolgte. Diese Masse wurde dann mit Benzin (Sdp. 90 bis 150°) extrahiert. p-Nitrostilben geht in Lösung und scheidet sich als gelbe Kristalle ab. Diese zeigen nach Umkristallisieren aus 70%igem Alkohol einen Schmp. von 155°. Ausbeute 32%. Zur Charakterisierung wurde das Dibromid nach *Pfeiffer*[17] dargestellt. Schmp. 198°.

Umsetzung von Diazo-p-chloranilin mit Styrol.

20,8 g (0,2 Mol) Styrol wurden in 85 ccm Aceton gelöst, darin 20 g Natriumacetat suspendiert und bei 0° mit einer Diazolösung aus 25,5 g p-Chloranilin versetzt. Unter starkem Rühren setzte sofort die N_2-Entwicklung ein. Nach Zugabe von 3 g Cuprichlorid wurde die N_2-Entwicklung noch lebhafter. Nach 2 Stdn. bei 0° wurde allmählich auf 25° erwärmt, ohne daß weitere N_2-Entwicklung bemerkbar war. Wie durch Kupplungsreaktion nachweisbar war, ist die Zersetzung schon bei 0° vollständig. Nach Abtreiben des Acetons mit Wasserdampf wurde mit Salzsäure angesäuert. Es hinterbleibt eine poröse rote Masse, welche der Vakuumsublimation unterworfen wurde. Es sublimiert bei 15 mm bei 70° in dicken weißen Nebeln das p-Chlorstilben über. Aus Alkohol oder Eisessig wurde das Produkt von einem Schmp. von 127,5 bis 128° erhalten. Ausbeute 18 g, 41% d. Th. Das Dibromid schmilzt bei 190°[18].

[15] *L. Störmer*, Liebigs Ann. Chem. **409**, 33 (1915).
[16] *R. v. Walther* und *A. Wetzlich*. J. prakt. Chem. **61**, 176 (1900).
[17] *P. Pfeiffer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 1109 (1911).
[18] *R. Anschütz*, Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 1322 (1927).

Umsetzung von Benzoldiazoniumchlorid mit α,β-Dimethylstyrol.

6,6 g 2-Phenyl-buten-(2) wurden in 35 ccm Aceton, 9 g Natriumacetat bei 0° mit Diazolösung aus 0,05 Mol Anilin versetzt. Nach Zugabe von 1 g Cuprichlorid setzte die N_2-Entwicklung bei 20° ein. Die Reaktion verlief 2 Stdn. bei 25°. Die flüchtigen Produkte, wie Aceton, Chloraceton, Chlorbenzol, wurden mit Wasserdampf abgetrieben. Der Rückstand war dunkel gefärbt und wurde chromatographisch in ätherischer Lösung mit Aluminiumoxyd *(Brockmann)* getrennt. Aus Petroläther erhält man ein Produkt vom Schmp. 102 bis 103°. Ausbeute 0,8 g, 13% d. Th. Das Dibromid schmilzt bei 144° [19].

Umsetzung mit Diazo-p-nitranilin und α,β-Dimethylstyrol.

6,6 g α,β-Dimethylstyrol wurden in 40 ccm Aceton mit 8 g Natriumacetat und 2 g Cuprichlorid versetzt. Die Diazolösung aus 0,05 Mol p-Nitranilin wurde bei 10° zugegeben. Die N_2-Entwicklung setzt sofort ein. Nach $1^1/_2$ Stdn. bei 15 bis 20° war die Reaktion beendet. Nach der Wasserdampfdestillation wurde angesäuert und ausgeäthert. Es wurden 10 g Öl erhalten, welche im Vakuum destilliert wurden. Bei 14 mm geht bei 80° unverändertes α,β-Dimethylstyrol über. Der Rückstand erstarrt allmählich und läßt sich aus Eisessig umkristallisieren. Schmp. 116°. Ausbeute 4,5 g, das sind 36% d. Th. Die Substanz ist bisher nicht dargestellt worden.

Ber. C 75,80, H 6,07, N 5,60. Gef. C 75,01, H 5,92, N 5,52.

Umsetzung von Diazo-p-anisidin mit α,β-Dimethylstyrol.

6,6 g α,β-Dimethylstyrol wurden in 35 ccm Aceton gelöst und mit 9 g Natriumacetat und 1 g Cuprichlorid versetzt. Bei 0° wurde 0,05 Mol diazotiertes p-Anisidin zugegeben. Die N_2-Entwicklung setzt bei 30° ein. Nach 10 Stdn. bei 35 bis 45° ist die Reaktion beendet. Nach der Wasserdampfdestillation wurde ausgeäthert. Durch chromatographische Trennung über Aluminiumoxyd mit Äther und Benzol als Lösungsmittel konnte eine amorphe weiße Masse erhalten werden. Die Methoxylbestimmung nach *Zeisel* ergab 13,20% Methoxyl (ber. für 2-Phenyl-3-anisyl-buten 13,56%). Es ist anzunehmen, daß eine polymere Form vorliegt.

Umsetzung von α,β-Diäthyl-p-methoxystyrol mit Diazo-p-anisidin.

9,4 g p-Methoxy-α,β-diäthylstyrol wurden in 35 ccm Aceton gelöst, darin wurden 9 g Natriumacetat suspendiert und 2 g Cuprichlorid zugegeben. Die Diazolösung wurde zulaufen lassen und das Gemisch auf 35° erwärmt. Bei 35 bis 40° ist die Reaktion in 4 Stdn. beendet. Nach der Wasserdampfdestillation wurde der Rückstand mit Äther als Lösungsmittel chromatographiert. Ein festes, schwach gelbliches Produkt wurde erhalten, welches bei 3 mm bei 210° destilliert werden kann. Aus Alkohol (70%ig) und Benzin erhält man weiße Kristalle vom Schmp. 123° [20]. Ausbeute 80 mg. Dimethyläther des Diäthylstilböstrols.

Diese Substanz wurde in Eisessiglösung mit Palladiumkohle hydriert. Die Wasserstoffaufnahme entspricht der Theorie. Man erhält Kristalle vom Schmp. 145° [21].

Herr Prof. Dr. *Bretschneider* und Herrn Dr. *Perger* danken wir für das Interesse, welches sie dieser Arbeit entgegengebracht haben.

[19] *H. Stobbe* und *G. Posnjak*, Liebigs Ann. Chem. **371**, 302 (1909).
[20] *E. C. Dodds*, Nature (London) **142**, 212 (1938).
[21] *F. Wessely* und Mitarbeiter, Naturwiss. **27**, 131 (1939).

Zur Frage der Baurschen Kinetik[1].

Von

A. Skrabal, w. M. d. Österr. Akad. d. Wiss., Graz[2].

Mit 5 Abbildungen.

(Eingelangt am 7. Okt. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 12. Okt. 1950.)

Während eines langen Gelehrtenlebens hat sich *Emil Baur* bemüht, auf experimentellem Wege die Möglichkeit der „Einseitigkeit" oder „Dissymmetrie" des chemischen Gleichgewichtes aufzuzeigen, und noch knapp vor seinem Tode hat er die Ergebnisse seiner diesbezüglichen, zum Großteil in den Helvetica Chimica Acta veröffentlichten Arbeiten zusammenfassend dargestellt[3].

Als der Taufpate[4] der „*Baur*schen Kinetik" und in Ansehung und Würdigung der bewährten klassischen Theorie des chemischen Geschehens, dessen bilaterale Natur mit Hilfe radioaktiver Isotoper sich sogar *im Gleichgewichte* feststellen ließ[5], will ich im folgenden versuchen, zu zeigen, inwieweit sich die *Baur*schen Phänomene auch auf der Grundlage der strengen Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes von *C. M. Guldberg* und *P. Waage* erklären lassen.

An dem *Schulfall* der Jodwasserstoffbildung aus den Elementen nach der Reaktionsgleichung:

$$H_2 + J_2 = 2\,HJ$$

[1] Vorliegende Schrift ist dem Andenken an den am 14. März 1944 verstorbenen Deutsch-Schweizer Gelehrten *Emil Baur*, mit dem ich während vieler Jahre freundschaftlich verbunden war, gewidmet und war als Vortrag bei der Tagung der Schweizer Chemischen Gesellschaft vom 5. März 1950 gedacht. Infolge äußerer Umstände ist der Vortrag nicht zustande gekommen. *A. S.*

[2] Anschrift: *Graz*, Humboldtstraße 29.

[3] *E. Baur*, „Die Naturanschauung der *Baur*schen Kinetik" in Vierteljahresber. der naturforsch. Ges. in Zürich Jg. 89, Beih. Nr. 1 (1944).

[4] *A. Skrabal*, Mh. Chem. **55**, 225 (1930); Z. Elektrochem. **43**, 309 (1937).

[5] Vgl. u. a. *J. N. Wilson* und *R. G. Dickinson*, J. Amer. chem. Soc. **59**, 1358 (1937).

demonstriert, lautet dieses Gesetz:

$$x' = \lambda\,[(a - x)\,(b - x) - K\,(c + 2\,x)^2],$$

wo die rundgeklammerten Ausdrücke die laufenden Konzentrationen der drei Reaktanten bedeuten und x die Umsatzvariable und ihre Zeitableitung x' die Reaktionsgeschwindigkeit (RG). Der Ausdruck für letztere wurde dabei nach einem Vorschlage von *J. H. van 't Hoff*[6] in den eckgeklammerten zeitfreien, *thermodynamischen* Anteil mit der Gleichgewichtskonstante K und in das *kinetische* Glied λ zerlegt. Ersterer Anteil kann sowohl positiv wie negativ sein und bestimmt somit die Reaktionsrichtung, weshalb er als „*Richtungsdifferenz*" (RD) bezeichnet werden mag, das Glied λ ist *stets positiv*, bestimmt daher *nicht* die Reaktionsrichtung, wohl aber sehr wesentlich die Geschwindigkeit, so daß es „*Geschwindigkeitsfaktor*" (GF) benannt werden soll[7]. Der *allgemeine* Ausdruck für die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion ist somit stets von der Form:

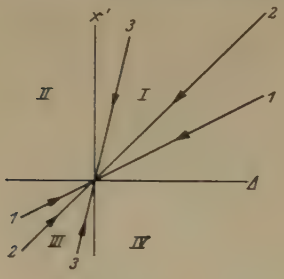


Abb. 1.

$$x' = \lambda\Delta,$$

wo Δ die RD ist. Im *Gleichgewicht* ist Δ und damit auch die RG Null.

E. Baur trägt nun die Geschwindigkeit x' gegen Δ auf und erhält auf diese Weise die durch den Ursprung des Koordinatensystems gehende „*Reaktionskurve*". Für den Fall eines *konstanten* λ ist diese Kurve eine *Gerade*, und das λ entspricht der Steigung derselben (Abb. 1). Die Pfeile zeigen die Richtung an, in welcher der Verlauf der Reaktion im *Experimente* beobachtet wird. Die Kurve der *Hinreaktion* fällt in den Quadranten *I*, die der *Rückreaktion* in den Quadranten *III*.

Im Sinne der „*Guldberg*schen Kinetik" müssen die Reaktionskurven *knicklos* verlaufen und knicklos durch den Nullpunkt gehen. Dagegen können nach der „*Baur*schen Kinetik" die Kurven Knicke, namentlich im Nullpunkte, aufweisen oder auch „*reaktionslose Zonen*" zeigen. In Abb. 2 ist eine *Baur*sche Kurve für den Extremfall eingezeichnet, daß das Gleichgewicht nur von der *einen* Seite her erreichbar ist.

Das K und das λ unserer Geschwindigkeitsgleichung sind bei vorgegebener Temperatur nur für ein *konstantes Medium* wirklich konstant, eine Bedingung, die allein bei Reaktionen in verdünnten Lösungen einigermaßen genau erfüllt ist, weil alsdann der Mediumeinfluß des Lösungs-

[6] *J. H. van 't Hoff*, Vorlesungen I, S. 183. Braunschweig. 1898.
[7] *A. Skrabal*, Ber. dtsch. chem. Ges. **77** (A), 1 (1944).

mittels überwiegt. Sie ist aber, worauf bereits *van 't Hoff*[8] hingewiesen hat, bei Gasreaktionen ebenso wenig erfüllt wie bei Reaktionen in der Schmelze. Zur Ausschaltung des Mediumeinflusses und *im allgemeinen* sind daher die Anfangsmengen der Reaktanten derart zu wählen, daß *Hinreaktion* und *Rückreaktion* im Gleichgewichte *identische Gebilde* ergeben.

Die Vielzahl der Reaktionen verläuft aber zweifellos über instabile Zwischenstufen. Auch die Geschwindigkeitsgleichung derartiger „*Bruttoreaktionen*" läßt sich auf die allgemeine Form $x' = \lambda \Delta$ bringen, doch führt alsdann der GF sehr häufig Konzentrationen der *Reaktanten*. Der betreffende Vorgang ist *autokatalytisch*, und zwar kann positive und negative Autokatalyse vorgelegen sein. Das λ ist von der Konstanz weit entfernt, vielmehr mit der Zeit *außerordentlich variabel*.

Hieher gehört die von *M. Bodenstein* und seiner Schule untersuchte, allbekannte, vieldiskutierte, der Jodwasserstoffbildung entsprechende *Synthese des Bromwasserstoffes*. Ihr „*Zeitgesetz*" aber lautet ganz anders, nämlich:

$$x' = \frac{| \, (b - x)}{\pi_1 (c + 2\,x) + \pi_2 (b - x)} [(a - x)(b - x) - K (c + 2\,x)^2],$$

wo π_1 und π_2 Konstante sind. Der GF ist nach:

$$\lambda = \frac{\sqrt{(b - x)}}{\pi_1 (c + 2\,x) + \pi_2 (b - x)}$$

mit dem Reaktionsfortschritt variabel, doch, wie vorhin, immer *positiv*. Im *reinen* Bromwasserstoff sollte zwar $\lambda = 0$ sein, doch fordert eine einfache Überlegung[9], daß grundsätzlich alle Stoffe in jeder Phase in *endlicher* Menge vorhanden sind, und daher muß auch die Dissoziation des reinen Bromwasserstoffes autokatalytisch verlaufen und mit sehr kleiner, aber endlicher Geschwindigkeit einsetzen. Leider ist nur die Bildungsgeschwindigkeit von HBr experimentell erforscht, aber nicht seine Dissoziation, so daß die Gleichgewichtskinetik noch aussteht.

Dagegen ist die Dissoziation der Salpetrigsäure in wäßriger Lösung nach

$$3\,HNO_2 = 2\,NO + H^+ + NO_3^- + H_2O$$

von *E. Abel* und *H. Schmid*[10] genau untersucht und von beiden Seiten

---

[8] *J. H. van 't Hoff* und *E. Cohen*, Studien zur chemischen Dynamik, S. 28. Amsterdam und Leipzig. 1896.

[9] Siehe etwa *H. Ulich*, Physikalische Chemie, 3. Aufl., S. 94. Dresden und Leipzig. 1941.

[10] Literatur bei *A. Skrabal*, Homogenkinetik, S. 85, 113 und 132. Dresden und Leipzig. 1941. Auf S. 135 befindet sich in der Gl. (20) ein Druckfehler. Im Eckklammerausdruck der letzteren ist für die Koeffizienten $\varkappa_1$ und $\varkappa_2$ irrtümlich x_1 und x_2 gesetzt worden.

gemessen worden. Bezeichnen wir die laufenden Konzentrationen der Reaktanten wie folgt:

$$[HNO_2] = A = a - 3x, \qquad [NO] = P = p + 2x,$$
$$[H^+] = C = c + x, \qquad [NO_3^-] = D = d + x,$$

so lautet das Zeitgesetz in den gewählten Einheiten:

$$x' = \frac{15{,}3\,A}{P^2}[A^3 - 0{,}0345\,P^2\,C\,D]$$

und also der GF:

$$\lambda = \frac{15{,}3\,A}{P^2}.$$

Mit $a = 0$ und $p = 0$ nähert sich somit das λ den Grenzen 0 bzw. ∞, und die Geschwindigkeit x' wird über viele Zehnerpotenzen variabel. In der folgenden Tabelle ist der Verlauf der Reaktion für ein Zahlenbeispiel *ausgerechnet.*

Tabelle.

A	P	C	D	λ	Δ	$x' = \lambda\Delta$
1,000	0,001	0,500	0	$1{,}53 \cdot 10^7$	+ 1,000	$+ 1{,}53 \cdot 10^7$
0,970	0,021	0,510	0,010	$3{,}36 \cdot 10^4$	+ 0,9128	$+ 3{,}07 \cdot 10^4$
0,685	0,211	0,605	0,105	$2{,}35 \cdot 10^2$	+ 0,3214	$+ 7{,}56 \cdot 10$
0,400	0,401	0,700	0,200	$3{,}81 \cdot 10$	+ 0,0632	+ 2,408
0,340	0,441	0,720	0,220	$2{,}67 \cdot 10$	+ 0,0382	+ 1,024
0,235	0,511	0,755	0,255	$1{,}38 \cdot 10$	+ 0,0113	+ 0,155
0,142	0,573	0,786	0,286	6,616	+ 0,0003	+ 0,0021
0,136	0,577	0,788	0,288	6,249	— 0,0001	— 0,0006
0,130	0,581	0,790	0,290	5,891	— 0,0005	— 0,0028
0,088	0,609	0,804	0,304	3,631	— 0,0024	— 0,0089
0,070	0,621	0,810	0,310	2,777	— 0,0030	— 0,0083
0,010	0,661	0,830	0,330	0,350	— 0,0041	— 0,0014

Nur zu einem Teil ist der Reaktionsverlauf meßbar, doch läßt sich die RG in den unmeßbaren Teilen aus dem sichergestellten Zeitgesetz sehr wohl berechnen. In den Diagrammen nach *E. Baur* finden nur die meßbaren Geschwindigkeiten ihren richtigen Platz. Machen wir die Annahme, daß die RG der Größenordnung 10^0 *meßbar* sei, so erhalten wir aus den Tabellenwerten von Δ und x' eine Reaktionskurve, die in Ansehung der erreichbaren Meßgenauigkeit sich mit der Abb. 2 so gut wie deckt. Wir nehmen im Nullpunkte einen Knick wahr und würden an der Hand des Kurvenverlaufes feststellen, daß das Gleichgewicht nur von der Dissoziationsseite der HNO_2 her erreichbar ist, daß also ein „einseitiges" Gleichgewicht vorliegt. Anderseits erhalten wir unter der Annahme, daß die RG der Größenordnung 10^7 meßbar wäre, ein *Baur*sches Diagramm der Abb. 3. Die Reaktionskurve fällt anfangs steil

ab, erreicht nach einem schwachen Bogen in $\Delta = 0{,}9$ die Abszisse und biegt von da unter einem scharfen Knick nach links ab. Je nachdem, ob das Gleichgewicht bekannt ist oder nicht, könnten wir auf zweierlei Weise die Reaktionskurve interpretieren. Kennen wir das Gleichgewicht *nicht*, so würden wir annehmen, daß es im Punkte 0,9 erzielt und daß es nur von der Dissoziationsseite her erreichbar ist. *Kennen* wir hingegen die Gleichgewichtslage, so müßten wir annehmen, daß links von unserem Punkte 0,9 eine „reaktionslose Zone" vorgelegen, und daß das Gleichgewicht von *keiner* Seite her erreichbar ist. Die von *Baur* angewandte „*graphische Methode*" kann also bei *autokatalytischen* Reaktionen zu Fehlschlüssen führen, worauf bereits *Abel* und *Schmid* kurz hingewiesen haben[11].

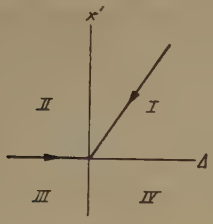


Abb. 2.

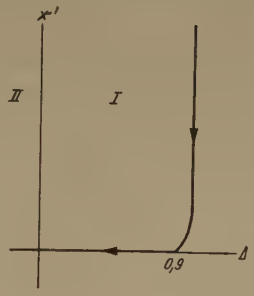


Abb. 3.

Die „*Methode der Aufdeckung des Zeitgesetzes*" führt hingegen zu ganz anderen Ergebnissen. Nach ihr ist allein für $\Delta = 0$ auch $x' = 0$. Die Reaktionskurven sind stetig und knickfrei. Um dies auch im *Schaubilde* zu zeigen, genügt es, den Maßstab derjenigen Größe, die der Größenordnung nach veränderlich ist, hier also die Geschwindigkeit x', zu ändern, etwa die zehnte Wurzel aus $|x'|$ gegen Δ aufzutragen.

Im *Baur*schen Diagramm finden nur die *meßbaren* Reaktionen ihren Platz, die unmeßbar *raschen* fallen — etwa in der Abb. 1 — alle in die Ordinatenachse, die unmeßbar *langsamen* alle in die Abszissenachse, dabei können die einen wie die anderen unmeßbaren Reaktionen um *viele* Zehnerpotenzen auseinanderliegen, ohne daß dies im Schaubilde zum Ausdruck kommt. Die *Baur*sche Methode der Beschreibung des Reaktionsverlaufes ist „menschlich, allzu menschlich", sie enthält anthropomorphe Elemente, und von letzteren muß man sich nach *M. Planck*[12] befreien, wenn man in der Wissenschaft weiterkommen will.

---

[11] *E. Abel* und *H. Schmid*, Z. physik. Chem. **136**, 430 (1928).

[12] *M. Planck*, Die Einheit des physikalischen Weltbildes, S. 8. Leipzig. 1909.

Ähnlich den autokatalytischen Vorgängen verhalten sich die Reaktionen, die von einem reaktionsfremden Stoff katalysiert werden, im Falle der „Spurenkatalyse". *E. Baur* war bei seinen Experimenten zwar auf letztere bedacht, doch in einem, dem heutigen Stand des Wissens nach unzulänglichen Ausmaße. Zu den sonderbarsten Reaktionsabläufen führen jene Bruttoreaktionen, bei denen ein Instabiles, das *nur als Zwischengebilde* auftritt, also präparativ *nicht faßbar* ist, zugleich Katalysator ist. Derartige Spurenkatalysatoren erinnern an den „unbekannten Täter" in der Kriminalistik, man kennt ihn selbst nicht, sondern nur seine Missetat.

Die Zeitgesetze solcher Bruttoreaktionen lassen sich aus dem „Reaktionsschema" berechnen[13], ihre Geschwindigkeit ist größenordnungs-

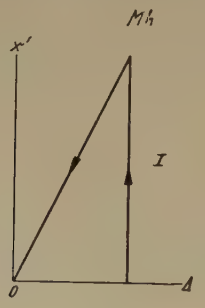


Abb. 4.

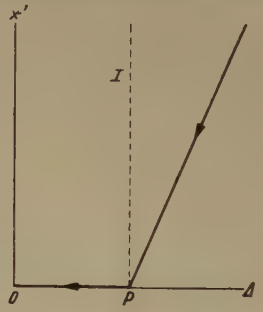


Abb. 5.

mäßig veränderlich, ihr Ablauf gleich dem der Kinetik der Salpetrigsäure stetig und knickfrei.

Eine dieser Reaktionen zeigt einen normalen, positiv autokatalytischen Verlauf. Trägt man diesen aber in ein *Baur*sches Diagramm ein, so erhält man die Abb. 4. Die Geschwindigkeit ist zu Anfang „Null", erreicht bei *konstantem* Δ ein Maximum und fällt nach einem scharfen *Knick* längs einer Geraden zum Nullpunkt ab. Ein derartiger Reaktionsverlauf folgt nicht nur aus der Theorie, sondern läßt sich auch im Experimente beobachten. Bringt man bei Raumtemperatur etwa Alkohol und reine (farblose) Salpetersäure zusammen, so kann dieses Substrat tagelang *unverändert* bleiben, bis dann förmlich plötzlich (im Knickpunkt) eine stürmische Reaktion einsetzt, die rasch abflaut. Der Reaktionsverlauf erweckt den Eindruck einer ohne sichtlichen Grund unerwartet einsetzenden Explosion. Die zuweilen stattfindenden katastrophalen Selbstentzündungen großer Lager von Sprengöl, Ammonnitrat und anderer Sprengstoffe gehören hierher.

In einem anderen Falle setzt die Reaktion mit relativ *großer* Geschwindigkeit ein, fällt hernach rapid und läuft relativ *langsam* zu Ende.

[13] *A. Skrabal*, Mh. Chem. **74**, 293 (1934).

Ist der *erste* rasche Reaktionsteil meßbar, so ergibt sich ein *Baur*sches Diagramm der Abb. 5 mit einem Knick im Punkte P auf der Abszisse. Sämtliche Kurvenbilder sind verkleinerte Wiedergaben maßstabgetreuer Zeichnungen. Wieder vermag der Beobachter die Reaktionskurve auf zweifache Weise zu deuten. Kennt er die Gleichgewichtslage *nicht*, so wird er annehmen dürfen, daß das Gleichgewicht im Punkte P erreicht ist. Er wird also die Ordinatenachse in den Punkt P verlegen und — da die Geschwindigkeit auf der Abszisse „Null" ist — annehmen, daß das Gleichgewicht ein *einseitiges* ist. *Kennt* er aber die Gleichgewichtslage, so wird er den horizontalen Ast als *„reaktionslose Zone"* ansprechen, die ihn von der Erreichbarkeit des Gleichgewichtes trennt.

Der „Experimentalchemiker" und der Skeptiker könnten mit entgegenhalten: „Ja, berechnen läßt sich Vieles, das Papier ist geduldig, aber in der Praxis kommt etwas Ähnliches wie Abb. 5 *nicht* vor, an der harten Erfahrung des Experimentes scheitert Dein Theoretisieren."

Darauf würde ich erwidern: Man kennt eine einfache, ja die denkbar einfachste chemische Reaktion $A \rightleftarrows B$, deren Gleichgewicht *a priori gegeben* ist, deren Gleichgewichtskonstante unabhängig von Temperatur und Medium stets den Wert $K = 1$ hat. Es ist das die Umwandlung optischer Antipoden ineinander. *R. Kuhn* und *Th. Wagner-Jauregg*[14] haben nun gefunden, daß die Razemisierung des Brombernsteinsäureesters „spurenkatalysiert" wird und sagen von ihr: „Es kam vor, daß eine derartige Razemisierung ohne erkennbare Ursache plötzlich zum Stillstand kam, viel seltener, daß sie beschleunigt wurde." Also dieselben Erscheinungen wie in den Abb. 5 und 4. Sie sind wie in den Abb. 2 und 3 *nur vorgetäuscht*, vorgetäuscht im *Diagramm Δ-x'*.

Wir kommen somit zu dem Ergebnis, daß die Phänomene der *Baur*schen Kinetik im Rahmen der *Guldberg*schen Kinetik gedeutet werden können. Um der Sache auf den Grund zu kommen, ist es unbedingt erforderlich, das *„Zeitgesetz"* der Reaktionen mit abnormem Verhalten aufzudecken und zu diskutieren. Die Arbeiten von *Baur* und seiner Schule kommen einer beachtenswerten Vorarbeit und einem wertvollen Verzeichnis jener Reaktionen gleich, deren Zeitgesetze der Erforschung harren. Sie soll erweisen, ob die betreffenden Reaktionen der *Guldberg*schen Kinetik genügen oder ob es erforderlich ist, letztere durch die allgemeinere *Baur*sche Kinetik zu erweitern. Der Nachweis der Notwendigkeit einer solchen Erweiterung ist bisher noch nicht erbracht worden.

Es sind jetzt gerade 100 Jahre her, daß *Ludwig Wilhelmy* als erster die „Methode der Zeitgesetze" geschaffen hat und so zum Begründer der chemischen Kinetik geworden ist[15].

[14] *R. Kuhn* und *Th. Wagner-Jauregg*, Naturwiss. **17**, 103 (1929). — *Th. Wagner-Jauregg*, Mh. Chem. **53/54**, 791 (1929).

[15] *A. Skrabal*, Österr. Chemiker-Ztg. **51**, 61 (1950).

Über das Lactucin.

(1. Mitteilung.)

Von

E. Späth†, R. Lorenz und H. Kuhn.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 10. Okt. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 23. Nov. 1950.)

Der schon im Altertum seiner sedativen Wirkung wegen als Heilpflanze geschätzte Giftlattich (Lactuca virosa) ist auf die wirksamen Inhaltsstoffe seines eingetrockneten Milchsaftes (Lactucarium genannt) eingehend untersucht worden. Eine Zusammenstellung dieser umfassenden Literatur findet sich in der von *G. Schenck* und *H. Graf* verfaßten 1. Mitteilung „Zur Kenntnis des Lactucariums"[1].

G. Schenck und *H. Graf*[1–9] haben sich in jüngerer Zeit mit der Reindarstellung des Lactucins aus dem Lactucarium und seiner Gehaltsbestimmung im Lactucarium zwecks Standardisierung der Droge bemüht.

J. Zellner[10], der in einer Arbeit über die Chemie milchsaftführender Pflanzen eine Reihe von Kompositen, die sämtlich der Untergruppe der Cichoriaceen angehören, prüfte, äußerte die Vermutung, daß der von ihm aus Cichorium Intybus und Lactuca scariola isolierte Bitterstoff, der auch in anderen milchsaftführenden Pflanzen auftreten soll, mit dem Lactucin des Lactucariums identisch sei.

Weiters haben *Forst*[11] und andere Autoren die pharmakologische Untersuchung des Lactucariums durchgeführt, eine eindeutige sedative Wirkung der Droge festgestellt und die Erfahrungen der alten Ärzte über die Husten-

---

[1] *G. Schenck* und *H. Graf*, Arch. Pharmaz. **274**, 537 (1936).
[2] *G. Schenck* und *H. Graf*, Arch. Pharmaz. **275**, 36 (1937).
[3] *G. Schenck* und *H. Graf*, Mikrochim. acta **3**, 231 (1938).
[4] *G. Schenck*, Arch. Pharmaz. **277**, 132 (1939).
[5] *G. Schenck*, *H. Graf* und *W. Schreber*, Arch. Pharmaz. **277**, 137 (1939).
[6] *G. Schenck* und *H. Graf*, Arch. Pharmaz. **277**, 257 (1939).
[7] *G. Schenck* und *H. Graf*, Arch. Pharmaz. **277**, 297 (1939).
[8] *G. Schenck* und *W. Schreber*, Arch. Pharmaz. **278**, 185 (1940).
[9] *G. Schenck*, *W. Schreber* und *H. Graf*, Arch. Pharmaz. **278**, 337 (1940).
[10] *J. Zellner*, Mh. Chem. **47**, 681 (1926).
[11] *A. W. Forst*, Münch. med. Wschr. **1937**, 1731/32.

bekämpfung mit Lactucarium bestätigt. Gemeinsam mit *Schenck* und *Schreber* hat *E. Späth*[12] die Methoden zur Isolierung des Lactucins wesentlich verbessert. Nach Ausfällung der lösungsvermittelnden kolloidalen Stoffe mittels Salzsäure konnte das Lactucin aus seiner wäßr. Lösung quantitativ mit Äther extrahiert werden, wodurch die Ausbeute auf 7,2%, bezogen auf Trockenpulver, das alle wasserlöslichen Bestandteile des frischen Milchsaftes enthält, erhöht wurde, was einem Lactucingehalt von 0,7% im frischen Milchsaft entspricht.

Neben Lactucin konnten *Schenck* und *Graf*[2] einen zweiten Bitterstoff aus dem Trockenpulver, das bereits von *Ludwig* und *Kromayer*[13] erwähnte Lactucopikrin, isolieren. *Bauer* und *Brunner*[14] haben sowohl frischen Milchsaft als auch getrocknetes Handelslactucarium untersucht und dabei bemerkenswerterweise aus ersterem kein Lactucin, sondern nur sogenanntes Neolactucin, aus der Handelsdroge jedoch Lactucin und Neolactucin isolieren können. Sie sprachen daher die Vermutung aus, daß Neolactucin der primäre Bitterstoff des Milchsaftes ist, der erst bei der Lagerung der Droge in das Lactucin übergeht. Dieses Neolactucin, dem *Bauer* und *Brunner* sonderbarerweise die dem Gesetz der paaren Atomzahlen widersprechende Bruttoformel $C_{23}H_{25}O_7$ zuschreiben, scheint nach Auffassung von *Schenck*[4] mit seinem Lactucopikrin identisch zu sein.

In Zusammenarbeit mit der Firma *Knoll*, Ludwigshafen, wurden vor einiger Zeit Untersuchungen über die Konstitutionsermittlung des Lactucins aufgenommen. Es standen uns dabei ein von der Firma *Knoll* gewonnenes Lactucin sowie ein aus deutschen Giftlattichkulturen stammendes Lactucarium zur Verfügung, aus dem wir das Lactucin nach der Methode von *Späth*, *Schenck* und *Schreber*[12] selbst gewonnen haben.

Die in der Literatur angegebenen Lactucinschmelzpunkte, die zum Teil auch als Mikroschmelzpunkte deklariert wurden, über deren Schärfe aber keinerlei Angaben zu finden waren, wie *Zellner*[10] 215°, (*Bauer* und *Brunner*[14]) 216 bis 217°, (*Schenck* und *Graf*[2]) 226°, (*Schenck*, *Graf* und *Schreber*[5]) 227°, (*Schenck* und *Schreber*[9]) 227,5°, haben wir kritisch überprüft und dabei die Feststellung gemacht, daß der Schmp. des Lactucins ein typischer Zersetzungspunkt ist, der von äußeren Umständen, wie Kristallgröße, Anheizgeschwindigkeit usw., abhängig ist und daher in keiner Weise zur Einheitlichkeits- und Reinheitsprüfung herangezogen werden darf.

Wir haben Lactucin wiederholt aus Wasser, Äthanol, Methanol, Essigester, Dioxan und Anisol umkristallisiert und gleichzeitig mit den Schmelzpunkten die Drehungswerte des optisch-aktiven Naturstoffes untersucht. Von einem bestimmten Reinheitsgrad an liegen die Schmelzpunkte im *Kofler*-Apparat etwa zwischen 223 bis 233° nach deutlich vorher auftretenden Zersetzungserscheinungen (etwa ab 215 bis 218°), ohne daß wesentliche Unterschiede in den Drehungs- und C,H-Werten aufgetreten wären. Eines unserer Analysenpräparate schmolz nach

[12] *E. Späth*, *G. Schenck* und *W. Schreber*, Arch. Pharmaz. **277**, 203 (1939).
[13] *H. Ludwig* und *A. Kromayer*, Arch. Pharmaz. **100**, 1 (1847); **161**, 1 (1862).
[14] *K. H. Bauer* und *K. Brunner*, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 261 (1937).

3maligem Umlösen aus Methanol und darauffolgendem Umkristallisieren aus Essigester und Dioxan von 228 bis 233° nach Zersetzungsbeginn bei 218° und zeigte eine spez. Drehung $[\alpha]_D^{15°} = +77{,}9°$.

Chromatographische Reinigungsversuche waren dadurch erschwert, daß Lactucin in den meisten Lösungsmitteln schwer, in nicht polaren Lösungsmitteln fast unlöslich ist. Wir haben eine Lösung von Lactucin in absolutem Dioxan an Aluminiumoxyd nach *Brockmann* chromatographiert, mußten dabei aber die Feststellung machen, daß zwar die Analysenwerte der reinweißen und schön kristallisierten Präparate unverändert blieben, die Schmelzpunkte sich innerhalb der angegebenen Grenzen bewegten, die Drehungswerte hingegen beträchtlich abnahmen, und zwar um so stärker, je größer die bei der Chromatographie angewendete Aluminiumoxydmenge war. Außerdem war nur ein Teil des Lactucins zurückzugewinnen, ein beträchtlicher Anteil erlitt Veränderungen unbekannter Art. Bei Umkristallisierversuchen unter Zugabe von Tierkohle konnten ähnliche Erscheinungen beobachtet werden. Es liegt daher die Vermutung nahe, daß bei derartigen Behandlungsweisen Umlagerungen im Lactucinmolekül eintreten.

Lactucin ist im Hochvakuum nicht unzersetzt destillierbar. Bei einer Kurzwegdestillation einer kleinen Bitterstoffmenge konnten wir nur geringe Anteile eines Sublimats erhalten, aus dem durch Kristallisation aus Anisol unverändertes Lactucin isoliert wurde.

Zur Prüfung der Einheitlichkeit des Lactucins haben wir den durch Kristallisation gereinigten Bitterstoff zwischen wäßrigem Methanol und Essigester verteilt und den Verteilungskoeffizienten ermittelt, der sich bei weiteren Verteilungsversuchen als konstant erwies. Dies stellt ein ausgezeichnetes Kriterium für die Einheitlichkeit des Lactucins dar. Mit den so gereinigten Präparaten wurde die Molekularformel überprüft. Im späteren Verlauf unserer Arbeiten haben wir Lactucin verwendet, das zweimal aus Methanol und einmal aus Dioxan umgelöst worden war.

Bisher wurden für das Lactucin die verschiedensten Molekularformeln diskutiert. *Kromayer*[15] stellte die Formel $C_{22}H_{13}O_7$ oder $C_{22}H_{14}O_8$ auf, *Wasicky* gibt in seiner Physiopharmakognosie $C_{11}H_{14}O_4$, *Klein* im Handbuch der Pflanzenanalyse $C_{11}H_{14}O$, *Zellner*[10] $C_{18}H_{20}O_6$, *Schenck* und *Graf*[2] $C_{15}H_{16}O_5$, wobei die Molekulargewichtsbestimmung als nicht sicher hingestellt wurde, und *Bauer* und *Brunner*[14] $C_{18}H_{20}O_6$ an.

Die Durchführung von Molekulargewichtsbestimmungen an Lactucin, die bisher von einigen Autoren mit den widersprechendsten Ergebnissen versucht wurden, krankt an der schlechten Löslichkeit des Bitterstoffes. So fanden *Zellner*[10] nach der Methode von *Barger-Rast* $M = 350$, *Schenck* und *Graf*[2] nach der ebullioskopischen Methode in Alkohol 275, in Eisessig jedoch nur 135 und *Bauer* und *Brunner*[14] nach der *Rast*schen Methode 339 und 360.

[15] *A. Kromayer*, Arch. Pharmaz. **155**, 1 (1861).

Auf Grund der eigenen, im folgenden angeführten Untersuchungen kann nunmehr die Formel $C_{15}H_{16}O_5$ als gesichert gelten. Die C,H-Werte stimmen auf die angegebene Formel. Die Acylierung von Lactucin liefert Diacylprodukte. Das bei der Acetylierung in Pyridin erhaltene Diacetat schmilzt bei 163 bis 166° und gibt die für die Formel $C_{19}H_{20}O_7$ erwarteten C-, H- und Acetylwerte. Für das Molekulargewicht wurde 330 (ber. 360) gefunden. Auch das Dibenzoat (Schmp. 191,5 bis 192,5°) weist den erwarteten Benzoylgehalt, das Dianisoylderivat den erwarteten Methoxylgehalt auf. Für das Dibenzoat wurde auch das für die Formel $C_{29}H_{24}O_7$ berechnete Molekulargewicht ($M = 484$) mit $M = 452$ gefunden.

Lactucin gibt eine positive *Legal*-Reaktion. Die Prüfung mit Ferrichlorid verläuft negativ. Die im Lactucin vorhandenen Hydroxylgruppen, deren Vorhandensein durch die Darstellung der oben erwähnten Diacylderivate nachgewiesen wurde, sind daher sehr wahrscheinlich nicht phenolischer oder enolischer Natur. Lactucin besitzt zwei aktive Wasserstoffatome, die im Diacetat und im Dibenzoat fehlen. Die Einwirkung von Carbonylreagenzien führt nicht zu den üblichen Carbonylderivaten. So lieferten Phenylhydrazin, Hydrazin und Hydroxylamin bei der Umsetzung mit Lactucin unter verschiedenen Bedingungen Produkte, deren Analysenzahlen nicht mit den zu erwartenden Werten übereinstimmten. Mit Semicarbazid trat überhaupt keine Umsetzung ein.

Lactucin liefert bei der Einwirkung von alkohol. Salzsäure eine Grünfärbung, die sich beim Erwärmen bedeutend vertieft. In wäßr. konz. HCl tritt Lösung unter Orangefärbung ein. In kalter Natriumkarbonatlösung ist Lactucin unlöslich, löst sich aber allmählich in starker Lauge unter zunehmender Gelb- bis Braunfärbung und rasch in der Hitze unter intensiver Dunkelbraunfärbung. Aus der Laugenlösung kann nach einigem Stehen oder Erhitzen kein Lactucin mehr regeneriert werden. Beim Ansäuern scheiden sich amorphe Flocken aus, die nicht in kristallisierter Form zu fassen sind und keinen bitteren Geschmack mehr besitzen. Dieses Verhalten läßt die Anwesenheit einer Lactongruppierung im Lactucin vermuten.

Bei der C-Methylbestimmung nach *Roth-Kuhn* liefert das Lactucin 0,85 bis 0,90 Mol Essigsäure. Bei der Ozonisation von Acetyllactucin konnte in einer Ausbeute von 45% Formaldehyd in Form des p-Nitrophenylhydrazons gefaßt werden, andere flüchtige Aldehyde und Ketone wurden nicht gefunden. Aus dem nicht flüchtigen Anteil konnten keine definierten Säuren oder Carbonylverbindungen gewonnen werden. Bei der Ozonisation von Lactucin selbst konnten wir nur geringe Mengen Oxalsäure isolieren.

Auf Grund der hier angeführten Ergebnisse sind also von den 5 Sauerstoffatomen des Lactucins zwei in Form von sehr wahrscheinlich nicht phenolischen Hydroxylgruppen in ihrer Funktion erkannt.

Experimenteller Teil.

Reindarstellung von Lactucin.

Das nach der Methode von *E. Späth, G. Schenck* und *W. Schreber*[12] isolierte Rohlactucin (93 g) wurde aus Methanol umgelöst und nach Aufarbeitung 72 g gelbstichig gefärbte Kristalle erhalten, die im *Kofler*-Apparat von 216 bis 223° unter Braunfärbung (Zersetzungsbeginn 212°) schmolzen und eine spez. Drehung $[\alpha]_D^{18°} = +75{,}2°$ (0,0327 g Sbst. in 1 ml Pyridin) besaßen. In den Mutterlaugen verblieb ein braunes zähflüssiges Harz, das nicht mehr zur Kristallisation gebracht werden konnte. Durch Ausziehen mit kochendem Wasser, Filtration von den ungelösten Harzen und nachfolgende Extraktion mit Äther konnten noch geringe Mengen des Bitterstoffes erhalten werden. Erneutes Umkristallisieren aus Methanol ergab keine wesentlichen Änderungen der angegebenen Konstanten.

6,4 g aus Methanol umkristallisierten Lactucins wurden aus 200 ml absolutem Dioxan umgelöst. Aus der gelb gefärbten Lösung schieden sich beim Erkalten 4,4 g Lactucin in schön ausgebildeten Kristallen aus. Schmp. *(Kofler)*: 227 bis 232°, Zersetzungsbeginn 218°. $[\alpha]_D^{15°} = +77{,}9°$ (0,035 g Sbst. in 1 ml Pyridin). Aus den Mutterlaugen konnten weitere 1,8 g Lactucin gewonnen werden. Schmp. *(Kofler)*: 223 bis 231°, $[\alpha]_D^{15°} = +76{,}6°$ (0,0351 g Sbst. in 1 ml Pyridin). Eine aus Anisol umgelöste Probe zeigte folgende Konstanten: Schmp. *(Kofler)*: 227 bis 232°, Zersetzungsbeginn 216°. $[\alpha]_D^{17°} = +76{,}7°$ (0,0394 g Sbst. in 1 ml Pyridin).

Zur Analyse wurde Lactucin 3mal aus Methanol, 1mal aus Essigester und 1mal aus Dioxan umkristallisiert und im Hochvak. bei 78° getrocknet. Schmp. *(Kofler)*: 228 bis 233°, Zersetzungsbeginn 218°, $[\alpha]_D^{17°} = +77{,}9°$ (0,0344 g Sbst. in 1 ml Pyridin).

$C_{15}H_{16}O_5$. Ber. C 65,20. H 5,84.

Gef. C 65,16, 65,08. H 5,89, 5,93.

Beim Umlösen aus Dioxan unter Verwendung von Tierkohle wurden zwar rein weiße, gut ausgebildete Kristalle erhalten, die das übliche Schmelzverhalten zeigten, aber nur eine spez. Drehung $[\alpha]_D^{15°} = +72{,}6°$ (0,0328 g Sbst. in 1 ml Pyridin) aufwiesen.

Lactucin ist im Hochvak. nicht ohne Zersetzung destillierbar. Bei einer Kurzwegdestillation von 0,3 g Lactucin bei 0,003 Torr wurde nach 3stünd. Erhitzen auf 215 bis 220° ein grünlichgelbes Sublimat erhalten, während der Hauptteil sich in ein braunes amorphes Pulver umwandelte. Das Sublimat wurde noch einmal unter den gleichen Bedingungen destilliert, wobei abermals neben einer geringen Menge Sublimats ein beträchtlicher Anteil des dunkelgefärbten Zersetzungsproduktes zurückblieb. Das klebrige Destillat wurde aus wenig Anisol umkristallisiert, wobei wir eine kleine Menge unveränderten Lactucins isolieren konnten.

Chromatographische Reinigungsversuche.

1,5 g Rohlactucin wurden in 100 ml Dioxan (wasserfrei) gelöst und an einer Aluminiumoxydsäule (Aktivität II, stand. nach *Brockmann*), Höhe 12 cm, Durchmesser 11 mm, chromatographiert. Die ersten Eluate (insgesamt 150 ml) enthielten bereits den Hauptteil des Bitterstoffes (0,9 g),

der in rein weißen, gut ausgebildeten Kristallen isoliert wurde. Die weiteren Dioxaneluate enthielten nur mehr geringe Lactucinspuren. Mit Methanol und zuletzt mit Pyridin konnten nur mehr gelbbraun gefärbte harzige Produkte eluiert werden. Die Kristalle schmolzen bei 223 bis 230° *(Kofler)* nach bereits früher beobachtbarem Zersetzungsbeginn.

$C_{15}H_{16}O_5$. Ber. C 65,20. H 5,84.

Gef. C 65,11, 65,24. H 5,84, 5,89.

Bei einem Chromatographieversuch mit einer größeren Lactucinmenge (5 g) an einer Aluminiumoxydsäule von 12 cm Füllhöhe und 41 mm Durchmesser wurde 10mal mit je 25 ml Dioxan eluiert. Die Eluate 2 bis 6 enthielten den Hauptteil der Bitterstoffkristalle. Weitere Elutionen mit Dioxan-Methanol 1 : 1, Methanol und Wasser lieferten nur harzige Rückstände. Die aus dem 2. und 3. Dioxaneluat isolierten Kristalle zeigten das übliche Schmelzverhalten, wiesen aber eine spez. Drehung $[\alpha]_D^{16°} = +64{,}1°$ (0,0234 g Sbst. in 1 ml Pyridin) auf.

Die aus den Eluaten 4 und 5 erhaltenen Kristalle schmolzen analog und zeigten eine Drehung von $[\alpha]_D^{15°} = +62{,}2°$ (0,0103 g Sbst. in 1 ml Pyridin). Bei weiteren Versuchen erhielten wir sogar Lactucinfraktionen mit noch wesentlich geringerem spezifischem Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{17°} = +35{,}28°$ (0,0200 g Sbst. in 1 ml Pyridin). Der Schmp. zeigte keine Veränderung.

Prüfung des Lactucins auf Einheitlichkeit (Verteilungsversuche).

50 ml einer methanol. Lösung von 3,965 g aus Methanol und Dioxan umgelöstem Lactucin wurden im Scheidetrichter mit 1000 ml Essigester und 1000 ml Wasser 3 Min. lang geschüttelt. Sobald sich zwei Schichten gebildet hatten, wurden diese getrennt. Durch Eindampfen der Lösungen im Vak. wurde ihr Gehalt an Substanz ermittelt. Beide Fraktionen wurden nochmals in den entsprechenden Mengen der genannten Lösungsmittel verteilt. Das Ergebnis der Verteilung zeigt folgendes Schema:

I 3,965 g

IIa aus Essigester	IIb aus wäßr. Methanol
1,815 g 46%	2,151 g 54%

IIIa (Essigester)	IIIb (wäßr. Methanol)	IIIc (Essigester)	IIId (wäßr. Methanol)
0,854 g 47%	0,964 g 53%	0,457 g 46,5%	0,527 g 53,5%

Der konstante Verteilungskoeffizient und die gleichbleibenden Eigenschaften (Schmp. und vor allem die Drehung) der Endfraktionen beweisen die Einheitlichkeit des Lactucins.

Acylderivate des Lactucins.

Diacetyllactucin. 1,0 g Lactucin wurden mit 5 ml abs. Pyridin versetzt und nach Zusatz von 5 ml Essigsäureanhydrid 6 Stdn. stehen gelassen. Hierbei trat Lösung unter Braunfärbung ein. Das Reaktionsgemisch wurde mit Äther verdünnt und diese Lösung mit Wasser gründlich durchgeschüttelt. Nach dem Ablassen der wäßr. Schicht schüttelte man die ätherische Lösung 2mal mit 2%iger HCl und hierauf mehrmals mit 5% $NaHCO_3$-Lösung. Es muß genügend Äther genommen werden, weil sonst nach der Entfernung

des Pyridins und des überschüssigen Essigsäureanhydrids schon im Scheidetrichter Kristallausscheidung des Diacetylproduktes erfolgen kann. Aus der obigen Menge wurde 1,002 g kristallisiertes Produkt gewonnen. Diese rein weißen Kristalle zeigten einen Schmp. *(Kofler)* von 163 bis 166°. Die Schmelze erstarrt amorph und konnte nicht mehr in Kristalle verwandelt werden.

$C_{19}H_{20}O_7$ Ber. C 63,33, H 5,59, CH_3CO 23,89. Molgew. 360.
Gef. C 63,47, 63,43, H 5,61, 5,73, CH_3CO 23,90. Molgew. 330.

Chromatographische Reinigungsversuche änderten weder Schmp. noch Analysenwerte.

Dibenzoyllactucin. 1,0 g Lactucin wurde mit 1,8 ml Benzoylchlorid und 12 ml Pyridin 6 Stdn. bei Zimmertemp. stehen gelassen. Das Reaktionsgemisch wurde mit 200 ml Äther verdünnt, die ätherische Lösung mit 2%iger HCl und nachfolgend mit 2%iger Kaliumkarbonatlösung gewaschen, mit NaCl getrocknet und eingeengt, wobei sich 0,95 g Kristalle ausschieden, die, aus wenig Methanol umgelöst, bei 191,5 bis 192,5° (Vakuumschmp.) schmolzen.

$C_{29}H_{24}O_7$. Ber. C 71,89, H 4,99, C_6H_5CO 43,39. Molgew. 484.
Gef. C 71,70, 71,60, H 4,88, 5,01, C_6H_5CO 42,78. Molgew. 452 (Benzol, kryosk.).

Dianisoyllactucin. 0,2 g Lactucin, 2,5 ml Pyridin und 0,5 g Anisoylchlorid wurden vermischt und das Reaktionsprodukt nach 7 Stdn. wie beim Benzoyllactucin angegeben aufgearbeitet. Aus der ätherischen Lösung wurde das bei 201 bis 203° (Vakuumröhrchen) schmelzende Dianisoyllactucin erhalten.

$C_{31}H_{28}O_9$. Ber. OCH_3 11,40. Gef. OCH_3 11,45, 11,35.

Zerewitinoff-Bestimmungen an Lactucin, Diacetyllactucin und Dibenzoyllactucin.

14,171 mg Lactucin lieferten 2,44 ml Methanol (0°, 760 mm).
Aktive H: Ber. 2. Gef. 2,12.

7,667 mg Lactucin lieferten 1,33 ml Methanol (0°, 760 mm).
Aktive H: Ber. 2. Gef. 2,14.

Diacetyl- und Dibenzoyllactucin besitzen keine aktiven H-Atome.

C-Methylbestimmung nach Kuhn-Roth.

14,748 mg Lactucin, V: 4,52 ml n/100 NaOH. C-Methyl: 0,85 Mol.
11,933 mg Lactucin, V: 3,90 ml n/100 NaOH. C-Methyl: 0,90 Mol.

Ozonisierung von Diacetyllactucin. 1,04 g Diacetyllactucin, gelöst in 50 ml Äthylchlorid, wurden mit 4,5% Ozon-Sauerstoffgemisch bei — 5° und einer Strömungsgeschwindigkeit von 200 ml pro Min. ozonisiert. Nach Durchleiten von 3,5 Mol Ozon wurde das Ozonid mit Wasser zersetzt und nach Zusatz geringer Mengen Zinkstaub, Silbernitrat und Hydrochinon 5 Min. unter Rückfluß gekocht, wobei Dunkelfärbung und Ausscheidung eines amorphen Produktes eintrat. Bei der anschließenden Wasserdampfdestillation konnten wir durch Versetzen des Destillats mit einer p-Nitrophenylhydrazinhydrochloridlösung 0,21 g des Formaldehyd-p-nitrophenylhydrazons fassen, was

einer Formaldehydausbeute von 44% entspricht. Das p-Nitrophenylhydrazon zeigte nach Sublimation im Hochvak. (0,001 Torr) den Schmp. 181,5 bis 182,5° und gab mit Formaldehyd-p-nitrophenylhydrazon keine Schmelzpunktsdepression. Aus dem Rückstand der Wasserdampfdestillation konnten keine definierten sauren oder neutralen Bestandteile isoliert werden.

Die *Ozonisation von Lactucin in Eisessig*, bei der 0,2529 g Lactucin in 11 ml Eisessig mit 3,5 l eines 4,5% Ozon-Sauerstoffgemisches unter Eiskühlung innerhalb 45 Min. behandelt wurden, lieferte bei der üblichen Aufarbeitung durch Extraktion des mit HCl angesäuerten Destillationsrückstandes eine geringe Menge Oxalsäure, die wir durch Schmelz- und Mischschmp. identifizierten.

Synthetische Versuche in der Isochinolinreihe I.

Von

A. Dobrowsky, Wien.

(Eingelangt am 2. Okt. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 9. Nov. 1950.)

Das vor mehr als hundert Jahren entdeckte Papaverin[1] ist das bekannteste Spasmolyticum. Längere Zeit glaubte man, daß die Benzylgruppe[2] der wesentliche Faktor der physiologischen Wirkung sei, da auch andere Benzylderivate, wie das einfach gebaute Benzylbenzoat[3], spasmolytisch wirken. Später zeigte es sich indes, daß sich in den verschiedensten chemischen Körperklassen Stoffe von spasmolytischer Wirkung finden, beispielsweise in der aliphatischen Reihe das Octin. $(CH_3)_2 : C : CH \cdot (CH_2)_2 \cdot CH(NHCH_3) \cdot CH_3$, in der isocyclischen Reihe das Syntropan, $C_6H_5 \cdot CH(CH_2OH) \cdot CO \cdot O \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$, oder in der heterocyclischen das Dolantin, $CH_3 \cdot N \begin{matrix}(CH_2)_2 \\ (CH_2)_2\end{matrix} \cdot C(COOC_2H_5) \cdot (C_6H_5)$. Immerhin steht das Papaverin auch heute noch als Lähmungsmittel der gesamten glatten Muskulatur an erster Stelle.

Im folgenden berichte ich über langjährige Versuche, die ich in der Firma *E. Merck*-Darmstadt unternommen habe, um die spasmolytische Wirkung verschiedener Isochinolinderivate zu prüfen, wobei das Papaverin als Vorbild diente[4]. In dem vorliegenden I. Teil der Arbeit werden beschrieben:

1. 1-Benzyl-isochinoline:

a) mit Alkoxylgruppen im Benzylrest ..... I—VII
b) ohne „ „ „ ..... VIII—XIII

[1] *G. Merck*, Ann. Chem. **73**, 50 (1848). Zur Geschichte siehe „100 Jahre Papaverin" in *E. Mercks* Jahresberichte, Doppelband LXI/LXII (1947/48).

[2] *D. J. Macht*, Chem. Zbl. **1919 III**, 24, 202; vgl. auch *H. Kreitmair*, Arch. exp. Path. Pharm. **164** (1932).

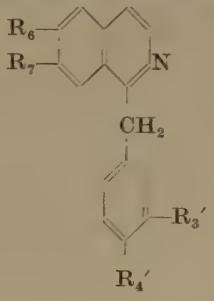
[3] *D. J. Macht*, J. Pharmacol. exp. Therapeut. **11** (1918).

[4] Der Firma *E. Merck* danke ich für die Einwilligung zur Veröffentlichung.

2. 1-Phenyl-isochinoline:
   a) mit Alkoxylgruppen im Phenylrest XIV
   b) ohne „ „ „ XV
3. 1-Benzyl-3-methyl-isochinoline:
   a) mit Alkoxylgruppen im Benzylrest ..... XVI—XXI
   b) ohne „ „ „ ..... XXII—XXVI

1a. 1-Benzyl-isochinoline mit Alkoxylgruppen im Benzylrest.

Hierher gehört das Papaverin (I) und diejenigen Stoffe, die sich durch Variation der Alkoxylgruppen von ihm unterscheiden.



	R_6	R_7	R'_3	R'_4	Wirksamkeit	Giftigkeit	Therap. Index
Papaverin (I)..	OCH_3	OCH_3	OCH_3	OCH_3	1	1	1
Perparin (II)..	OC_2H_5	OC_2H_5	OC_2H_5	OC_2H_5	2	1	2
(III)..	OCH_3	OCH_3	$O \cdot CH_2 \cdot O$		1	$^1/_3$	3
(IV)..	$O \cdot CH_2 \cdot O$		OCH_3	OCH_3	$1^1/_2$	$^1/_2$	3
(V)..	$O \cdot CH_2 \cdot O$		$O \cdot CH_2 \cdot O$		1	3	$^1/_3$

Papaverin (I). Die erste Papaverinsynthese wurde von *Pictet* und *Gams*[5] veröffentlicht. Diese in jedem Lehrbuch beschriebene Synthese geht vom Veratrol aus und führt schließlich zum Homoveratroyl-oxyhomoveratrylamin, das in Xylol gelöst, durch Kochen mit Phosphorpentoxyd Papaverin geben soll. Bei einer Nacharbeitung konnte ich die Ausbeuteangaben von *Pictet* und *Gams* bestätigen. Bei der obigen Endstufe jedoch konnte ich nur Spuren eines Stoffes mit basischen Eigenschaften nachweisen und auffälligerweise geben *Pictet* und *Gams* gerade für diese Endstufe keine Ausbeute an. Auch Änderungen (Tetralin, Dekalin, Cumol an Stelle von Xylol, Phosphoroxychlorid oder mehr Pentoxyd, längere Kochdauer) führten zu demselben negativen Ergebnis.

Hingegen läßt sich die Papaverinsynthese *Mannichs*[6] ohne weiteres

[5] *A. Pictet* und *A. Gams*, Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 2943 (1909).

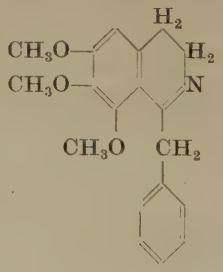
[6] *C. Mannich* und *O. Walter*, Arch. Pharmaz. **265**, 1 (1927). — Desgl. *K. W. Rosemund*, *Margarethe Nothnagel* und *Hermine Riesenfeldt*, Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 392 (1927).

nacharbeiten, für eine technische Darstellung kommt sie jedoch kaum in Frage. Dagegen bildet die *Späth*sche[7] Papaverinsynthese die Grundlage für die technische Herstellung. Das als Öl beschriebene 3,4-Dihydropapaverin[8], eine Zwischenstufe der Synthese, konnte in schönen Kristallen (Schmp. 102°) erhalten werden, die ziemlich luftempfindlich sind und leicht in 3,4-Dihydro-papaveraldin (Schmp. 195°) übergehen.

Die Papaverinsynthese von *Eistert*[9] geht von Homoveratrylamin und einem Diazoketon aus, das aus Veratrumsäurechlorid und Diazomethan erhalten wird. Obgleich die Veratrumsäure[10] auch technisch in sehr guter Ausbeute aus Veratrumaldehyd hergestellt werden kann, wird diese Synthese kaum eine technische Verwendung finden.

Papaverolin-tetraäthyläther (II)[11]. Da die Äthylgruppe sich in manchen sedativ wirkenden Stoffen, wie z. B. im Veronal, Sulfonal, Urethan, Anästhesin, besser bewährt als die Methylgruppe, war die Herstellung von II von Interesse. Hierzu wurde Papaverin nach *Goldschmiedt*[12] in Papaverolin übergeführt. Es erwies sich aber als vorteilhaft, die Fällung des Phenolkörpers nicht mit Natriumbicarbonat, sondern mit Natriumsulfit vorzunehmen. Die Äthylierung verläuft mit Diäthylsulfat glatt, mit Nitrosoäthylurethan nicht so gut.

Die Verbindungen III bis V wurden nach dem *Mannich*schen Verfahren[13] hergestellt.



VI

Es wurde auch versucht, ein fünf Methoxylgruppen tragendes Benzylisochinolin aufzubauen. Zu diesem Zweck wurde Mezcalin mit Homoveratroylchlorid acyliert und das Amid zum *8-Methoxy-3,4-dihydro-*

[7] *E. Späth* und *A. Burger*, Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 704 (1927).
[8] *A. Pictet* und *M. Finkelstein*, Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 1979 (1909).
[9] *B. Eistert*, Angew. Chem. **54**, 124 (1941).
[10] Siehe experimenteller Teil bei Verbindung XXVI. Die dort beschriebene Oxydation des Piperonals läßt sich auf Veratrumaldehyd übertragen.
[11] Das Präparat wurde von der ungarischen Firma Chinoin unter dem Namen Perparin in den Handel gebracht.
[12] *G. Goldschmiedt*, Mh. Chem. **6**, 966 (1885); **11**, 351 (1890).
[13] *C. Mannich* und *O. Walter*, loc. cit.

papaverin (VI) ringgeschlossen. Es gelang aber nicht, diese Base mit Pd zu dehydrieren, da die Zersetzungstemp. dieses Stoffes unterhalb der zur Dehydrierung notwendigen (180°) lag.

Bei der pharmakologischen Prüfung zeigte VI eine Umkehrung der Papaverinwirkung, es ist krampferregend und 20mal giftiger als Papaverin. Wie später gezeigt wird, ist dieser Umschlag von der Papaverinwirkung zur Strychninwirkung eine allgemeine Eigenschaft der pyhydrierten Isochinoline.

Ein derartiger Wirkungswechsel von dehydrierten und hydrierten Pyridinringen ist aber durchaus nicht immer die Regel. So kann z. B. Nicotylamid als Wuchsstoff für Diphtherie-, Dysenteriebazillen, Staphylococcus aureus usw. durch Tetrahydro- oder Hexahydronicotinsäure ersetzt werden.

Endlich wurde auch das schon von *Goldschmiedt*[14] beschriebene *Papaverinol (VII)* (—CHOH an Stelle der Methylengruppe des Papaverins) hergestellt und untersucht. In ihm ist die typische Papaverinwirkung verlorengegangen. Hinsichtlich der narkotischen Wirkung steht es zwischen Papaverin und Codein, es bewirkt keine Anästhesie.

In diesem Zusammenhang sei erinnert, daß *E. Späth, K. Riedel* und *G. Kubiczek*[15] das 1-(2′,3′-Dimethoxybenzyl)-5,6-dimethoxy-isochinolin synthetisiert haben, einen Stoff, der sich vom Papaverin lediglich durch die Anordnung der Methoxylgruppen unterscheidet.

1b. 1-Benzyl-isochinoline ohne Alkoxylgruppen im Benzylrest.

Die Untersuchung des *1-Benzyl-isochinolins (VIII)* brachte die Erkenntnis, daß die typische Papaverinwirkung nicht an Alkoxylgruppen gebunden ist.

Aus VIII wurde durch Hydrierung und Methylierung das *1-Benzyl-1,2,3,4-tetrahydro-N-methyl-isochinolin (IX)* hergestellt. Es gleicht dem Papaverin an Wirksamkeit und Giftigkeit. An diesem Beispiel konnte erstmals eine Erfahrung gewonnen werden, die sich auch später bestätigte: Während dehydrierte Isochinolinderivate oftmals eine Papaverinwirkung erkennen lassen, wirken Dihydro- oder Tetrahydro-isochinoline strychninartig. Wird aber in einem Tetrahydro-isochinolin der Stickstoff alkyliert, so stellt sich wieder eine gewisse Papaverinwirkung ein.

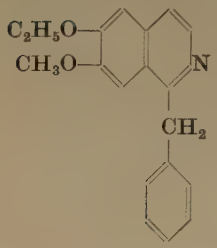
Aus Homoveratrylamin und Phenylessigsäure wurde das *1-Benzyl-6,7-dimethoxy-isochinolin (X)* aufgebaut.

---

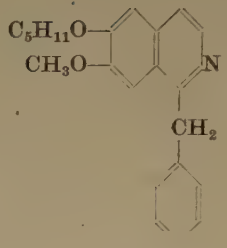
[14] *G. Goldschmiedt*, Mh. Chem. **6**, 372 (1885); **7**, 485 (1886); **9**, 349 (1888). — *L. Stuchlik*, ebenda **21**, 813 (1900).

[15] Mh. Chem. **79**, 72 (1948).

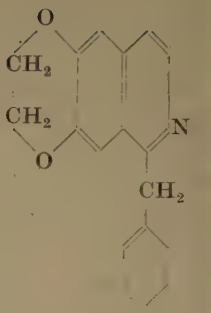
Zur Herstellung von



1-Benzyl-6-äthoxy-7-methoxy-isochinolin (XI).



1-Benzyl-6-isoamyloxy-7-methoxy-isochinolin (XII).



1-Benzyl-6,7-äthylendioxy-isochinolin (XIII).

wurden die entsprechenden Aldehyde in die Zimtsäuren übergeführt, die zu Dihydrozimtsäurederivaten reduziert wurden. Die Amide ergaben nach dem *Hofmann*schen Abbau Phenyl-äthylamin-derivate, aus denen die Isochinoline aufgebaut wurden. Die Zimtsäuren wurden nicht nach der üblichen *Perkin*schen Methode hergestellt, die durchwegs nur geringere Ausbeuten ergab, sondern in folgender Weise:

Molekulare Mengen Aldehyd und Malonsäure wurden am Wasserbad zusammengeschmolzen und mit einigen Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt. Sodann wurde evakuiert und am Wasserbad erhitzt, wobei sich unter Kohlendioxydabspaltung die Bildung des Zimtsäurederivats vollzieht. Der Rückstand wurde mit Wasser und Ammoniak aufgenommen und nicht in Reaktion getretener Aldehyd ausgeäthert. Aus der ammoniakalischen Lösung wurde die Säure mit Salzsäure ausgefällt.

Die Herstellung des von *Gattermann*[16] erstmalig beschriebenen Brenzcatechin-äthylenäthers wurde, wie im exper. Teil ausgeführt wird, verbessert.

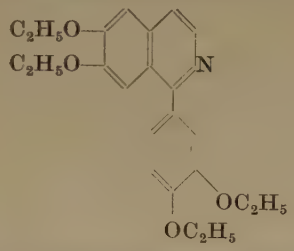
Verbindung	Wirksamkeit	Giftigkeit	Index
X	2	geringer	> 2
XI	2	geringer	> 2
XII	geringer	stärker	< 1
XIII	2	geringer	> 2

Zusammenfassend kann man sagen, daß auch sauerstofffreie Isochinolinderivate Papaverinwirkung zeigen können (VIII, IX). Zu große Alkoxylgruppen sind ungünstig (XII). Die in Naturstoffen nicht vorkommende Äthylendioxygruppe hat keine aus dem üblichen fallende Wirkung (XIII).

[16] *L. Gattermann*, Liebigs Ann. Chem. **357**, 373 (1907).

2a. 1-Phenyl-isochinoline mit Alkoxylgruppen im Phenylrest.

Das *1-Phenyl-3',4',6,7-tetraäthoxy-isochinolin (XIV)* ist das niedrigere



Homologe des früher beschriebenen Papaverolin-tetraäthyl-äthers (II). Die Synthese ging über den Acetyl-brenzcatechin-diäthyläther, der nitrosiert wurde. Wie im exper. Teil ausgeführt, wurde auch hier die Erfahrung gemacht, daß die Nitrosierung nur in kleinsten Ansätzen (zirka 50 g) erträgliche Ausbeuten liefert. Es wurde in Anlehnung an das *Pictet-Gams*sche Verfahren gearbeitet, der Ringschluß gelang, wenn auch in schlechter Ausbeute, mit Phosphoroxychlorid.

(XIV) ist ebenso wirksam wie die entsprechende Benzylverbindung (II) und nur halb so giftig.

2b. 1-Phenyl-isochinoline ohne Alkoxylgruppen im Phenylrest.

Die Prüfung des *1-Phenyl-isochinolins (XV)* zeigte, daß es stärker wirksam ist als Papaverin, aber giftiger.

Die Papaverinwirkung ist also nicht an die Benzylgruppe gebunden.

3a. 1-Benzyl-3-methyl-isochinoline mit Alkoxylgruppen im Benzylrest.

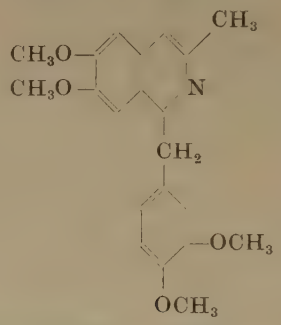
Zu den für die Synthese von papaverinartigen Stoffen notwendigen 3,4-Dialkoxy-β-phenyl-äthylaminen führen verschiedene Wege, die zum Teil bei den bisher beschriebenen Versuchen erwähnt wurden. Letzthin waren die Ausgangsstoffe irgendwelche Brenzcatechin-dialkyläther oder 3,4-Dialkoxy-benzaldehyde.

Daneben gibt es nun zwei leicht beschaffbare Naturprodukte, das Safrol und das Eugenol, die leicht in β-Phenyl-äthylamine übergeführt werden können, indem man an die Doppelbindung Bromwasserstoff anlagert und das Brom gegen die Aminogruppe austauscht. Man erhält so das Safrylamin[17] bzw. aus Eugenolmethyläther den Eugenylaminmethyläther, deren Acylverbindungen sich zu 3-Methyl-3,4-dihydro-

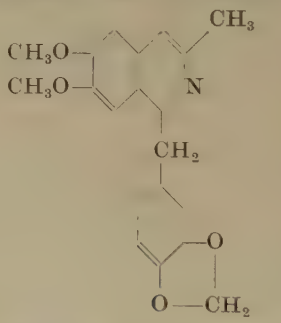
[17] *E. Merck*, D. R. P. 274350; Frdl. **12**, 768; Chem. Zbl. **1914 I**, 2079.

isochinolinen ringschließen lassen. Es zeigte sich, daß bei der Pd-Dehydrierung die 3-Methylgruppe nicht stört.

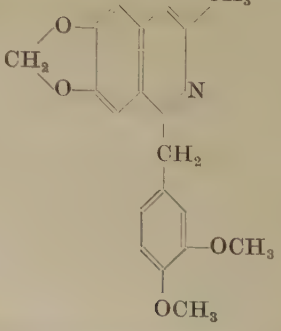
Zunächst wurden die den Verbindungen I, III bis V analogen 3-Methylderivate hergestellt.



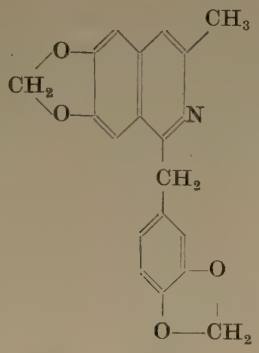
Das *3-Methyl-papaverin (XVI)* [1-(3′,4′-Dimethoxy-benzyl)-3-methyl-6,7-dimethoxy-isochinolin] wurde aus Eugenylamin-methyläther und Homoveratrumsäure aufgebaut und in ähnlicher Weise das *1-(3′,4′-*



Dioxymethylen-benzyl)-3-methyl-6,7-dimethoxy-isochinolin (XVII), das Analogon zu (III) und das dazu Stellungsisomere *1-(3′,4′-Dimethoxy-*



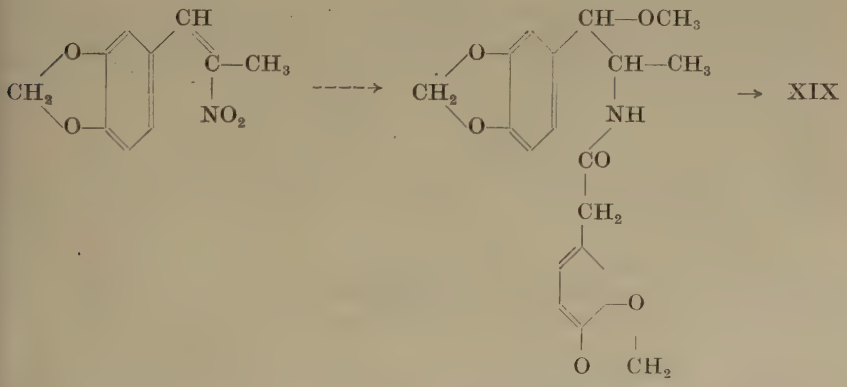
benzyl)-3-methyl-6,7-dioxymethylen-isochinolin (XVIII) aus Safrylamin und Homoveratrumsäure.



Als besonders günstig erwies sich das *1-(3',4'-Dioxymethylen-benzyl)-3-methyl-6,7-dioxymethylen-isochinolin (XIX)*, es ist unter dem Namen Eupaverin im Handel.

Verbindung	Wirksamkeit	Giftigkeit	Therap. Index
XVI	1	< 1	> 1
XVII.....	$1^1/_2$	$^1/_2$	3
XVIII.....	$^1/_3$	$^1/_3$	1
XIX	2	$^1/_2$	4

(XIX) wurde auch aus Nitroäthan[18], dessen Herstellung verbessert wurde, und Piperonal aufgebaut, wobei sich die Dehydrierung erübrigt:

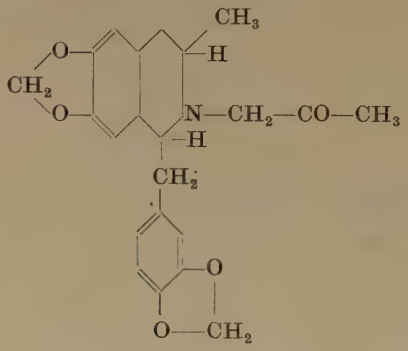


Hingegen gelang es nicht, Safrolhydrobromid mit der Natriumverbindung des Homopiperonylsäureamids umzusetzen. Es bildet sich keine N-Acylverbindung, sondern unter Abspaltung von Bromwasserstoff Isosafrol. Mit anderen Halogenverbindungen, z. B. Benzylchlorid, reagiert das Natrium-homopiperonylsäureamid aber glatt.

[18] *M. V. Auger*, Bull. Soc. chim. France (3) **23**, 333 (1900).

Das Homopiperonylsäureamid wurde von *Tiemann*[19] (Schmp. 173°) richtig, von *Decker*[20] (Schmp. 118 bis 120°) falsch beschrieben.

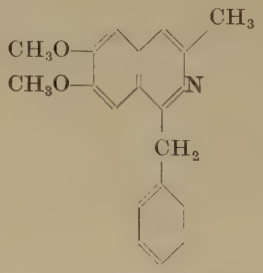
Im Tetrahydro-eupaverin (XX) ist jede Papaverinwirkung verlorengegangen, es ist sehr giftig und wirkt strychninartig. Wiederum hat die Umwandlung des sekundären Stickstoffes in tertiären (siehe IX) eine völlige Umwandlung des pharmakologischen Bildes verursacht, denn das



N-Acetonyl-tetrahydro-eupaverin (XXI) besitzt wieder die volle Papaverinwirkung bei allerdings erheblicher Giftigkeit.

3b. 1-Benzyl-3-methyl-isochinoline ohne Alkoxylgruppen im Benzylrest.

Das *1-Benzyl-3-methyl-isochinolin (XXII)* wurde aus Norephedrin[21] und Phenyl-acetyl-chlorid synthetisiert. Wirkung und Giftigkeit sind geringer als beim Papaverin.



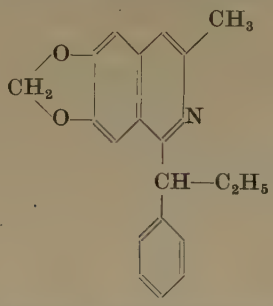
Das *1-Benzyl-3-methyl-6,7-dimethoxy-isochinolin (XXIII)* hat doppelte Papaverinwirksamkeit und besitzt eine lokalanästhetisch wirkende Komponente.

Auch das *1-Benzyl-3-methyl-6,7-dioxymethylen-isochinolin (XXIV)*,

[19] *F. Tiemann*, Ber. dtsch. chem. Ges. **24**, 2885 (1891).
[20] *H. Decker*, Ber. dtsch. chem. Ges. **28**, 432 (1895).
[21] *E. Merck* und *O. Wolfes*, Über das Vorkommen von Norephedrin in europäischer Ephedra. Arch. Pharmaz. **268**, 377 (1930).

erhalten aus Safrylamin und Phenyl-acetyl-chlorid, hat die doppelte Papaverinwirkung bei stark herabgesetzter Giftigkeit.

Endlich wurden noch Stoffe synthetisiert, die in der Methylengruppe des Benzylrestes substituiert waren. Erwähnt seien das



1-(α-Äthyl-benzyl)-3-methyl-6,7-dioxymethylen-isochinolin (XXV), in dem Wirkung und Giftigkeit gegenüber Papaverin herabgesetzt ist und das *1-(α-Phenyl-benzyl)-3-methyl-6,7-dioxymethylen-isochinolin (XXVI)*, dessen pharmakologische Eigenschaften mit XXV übereinstimmen. XXVI wurde aus Safrylamin und Diphenylessigsäure bereitet, der Ringschluß mit Phosphoroxychlorid in Toluol erfordert ein längeres Erhitzen und geht schwieriger vonstatten.

Experimenteller Teil.

I.

Das *3,4-Dihydro-papaverin* ist von *Pictet* und *Finkelstein*[8] und *Späth* und *Burger*[7] als Öl erhalten worden. Es kristallisiert aber, wenn genügend rein, aus Äther in weißen, großen Kristallen vom Schmp. 102°. In festem Zustand ist es ziemlich haltbar, in Lösung geht es leicht in *3,4-Dihydro-papaveraldin* über, kurze Prismen, Schmp. 195° (aus Alkohol). In Methanol schwerer löslich als Papaverin. Das mit Kristallwasser kristallisierende Chlorhydrat ist gelb und schmilzt nicht sehr scharf bei 180° (Zers.). Dehydriert man 3,4-Dihydro-papaverin statt mit Pd mit Pd-Kohle, so treten größere Mengen 3,4-Dihydro-papaveraldin im Dehydrierungsgemisch auf.

II.

35 g Papaverolin werden mit 600 ccm abs. Alkohol versetzt, worauf 114 g Diäthyl-sulfat (6 Mole) unter Rühren tropfenweise zugefügt werden. Man hält durch alkohol. NaOH stets alkalisch. Die Temp. soll auf 40° steigen, aber nicht darüber.

Man engt ein, nimmt den Rückstand in Äther auf und trennt die Phenole durch Abschütteln mit Lauge ab. Der Ätherrückstand wird aus Äther mit wenig Petroläther umgelöst. Schmp. 102°, 13,4 g.

$C_{24}H_{29}O_4N$ (395,5). Ber. OC_2H_5 45,51. Gef. OC_2H_5 45,44.

VI.

Homoveratroyl-mezcalin

$$(CH_3O)_3 \cdot C_6H_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_3 \cdot (OCH_3)_2.$$

50 g Mezcalin-sulfat, entsprechend 41 g Base, wurden mit wäßr. Alkali zerlegt, die Base wurde in 200 ccm Benzol aufgenommen. 41 g Homoveratroyl-

chlorid in 500 ccm Benzol wird zugegeben. Unter Kühlung wird allmählich Alkali zugefügt und geschüttelt. Das bald ausfallende Amid wird nach Ablauf der Reaktion durch Erwärmen in Lösung gebracht und die warme Benzollösung mit warmer Salzsäure und dann mit warmer Natronlauge abgeschüttelt. Nach dem Erwärmen der Benzollösung mit Calciumchlorid wird im Vak. eingeengt. Das Amid wird in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten. Schmp. 138° (aus Benzol).

$C_{21}H_{27}O_6N$ (389,4). Ber. C 64,77, H 6,99, N 3,60.

Gef. C 64,79, H 7,20, N 3,80.

8-Methoxy-3,4-dihydro-papaverin wurde aus dem Amid in üblicher Weise mit Phosphoroxychlorid in Toluol erhalten. Hierbei ist es merkwürdig, daß nach der Kondensation die erkaltete Lösung klar bleibt, daß sich also das Chlorhydrat der Dihydrobase nicht ölig abscheidet. Die Base kristallisiert in schönen Prismen, Schmp. 140°, und läßt sich nicht mit Palladium dehydrieren, da sie sich schon bei ungefähr 160° zersetzt.

IX.

1-Benzyl-1,2,3,4-tetrahydro-N-methyl-isochinolin. 33,4 g 1-Benzyl-3,4-dihydro-isochinolin wurden mit 125 g Jodmethyl im Rohr 2 Stdn. auf 70° gehalten. Nach dem Erkalten hat sich das Jodmethylat fast quantitativ in gelben Kristallen abgeschieden. 50 g Jodmethylat wurden in Methanol gelöst und mit PtO_2 ohne Druck bei 60° hydriert. Erhalten wurden 26,8 g Base, gelbes Öl, Sdp. 215 bis 218°/14 mm.

$C_{17}H_{19}N$ (237,3). Ber. N 5,90. Gef. N 5,95.

Pikrat, Schmp. 168° (aus Alkohol).

X.

Hesperetinsäure-äthyl-äther $(CH_3O)(C_2H_5O) \cdot C_6H_3 \cdot CH : CH \cdot COOH$

wurde nach der im allgemeinen Teil geschilderten Methode hergestellt. Es wurden so aus 73,5 g Iso-vanillin-äthyl-äther und 42,5 g Malonsäure 50,0 g Hesperetinsäure-äthyl-äther erhalten. Schmp. 176°, schwer löslich in kaltem Alkohol. 23,6 g unveränderter Aldehyd wurden zurückgewonnen, damit beträgt die Ausbeute 81,2% d. Th.

$C_{12}H_{14}O_4$ (222,2). Ber. C 64,86, H 6,35. Gef. C 64,98, H 6,42.

Dihydro-hesperetinsäure-äthyl-äther erhält man durch Hydrierung der obigen Säure mit Palladiumoxyd in Feinsprit, Schmp. 104°.

Dihydro-hesperetinsäure-äthyl-äther-amid

$(CH_3O) \cdot (C_2H_5O) \cdot C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$

wurde über das Ammoniumsalz der obigen Säure hergestellt. Schmp. 122°.

(N-Phenyl-acetyl)-(p-methoxy-m-äthoxy-β-phenyl)-äthylamin

$(3\text{-}C_2H_5O)(4\text{-}CH_3O) \cdot C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$.

Das Amid wurde nach *Hofmann* abgebaut und das Amin mit Phenylacetylchlorid nach *Schotten-Baumann* acyliert. Schmp. 103°.

1-Benzyl-6-äthoxy-7-methoxy-3,4-dihydro-isochinolin. Sehr leicht löslich in Äther, zerfließlich in Methanol. Schmp. 61° (aus Äther-Petroläther).

1-Benzyl-6-äthoxy-7-methoxy-isochinolin. Schwer löslich in kaltem Alkohol und in Äther, Schmp. 127°.

$C_{19}H_{19}O_2N$ (293,3). Ber. C 77,80, H 6,53, N 4,78.

Gef. C 77,98, H 6,77, N 4,89.

Das Chlorhydrat schmilzt bei 140° unter Kristallwasserabgabe.

XII.

Isovanillin-isoamyl-äther. 23 g Natrium wurden in 400 ccm abs. Alkohol gelöst und 152 g Isovanillin und 200 g Isoamyl-jodid hinzugefügt. Nach 6stünd. Kochen unter Rückflußkühlung wurde vom Niederschlag abfiltriert und die Lösung eingedampft. Der Rückstand wurde mit Wasser und Äther aufgenommen und der Äther zur Entfernung des unveränderten Isovanillins alkalisch abgeschüttelt. Der Ätherrückstand ergab bei der Vakuumdestillation 57 g Isovanillin-isoamyl-äther, Sdp. 186 bis 187°/15 mm.

m-Isoamyloxy-p-methoxy-zimtsäure aus dem obigen Aldehyd und Malonsäure, Schmp. 172° (aus Alkohol).

m-Isoamyloxy-p-methoxy-hydrozimtsäure bildet, aus Benzol umgelöst, salicylsäureartige, weiche, glitzernde Blättchen vom Schmp. 100°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Benzol.

$C_{15}H_{22}O_4$ (266,4). Ber. C 67,62, H 8,32. Gef. C 67,84, H 8,55.

m-Isoamyloxy-p-methoxy-dihydrozimtsäure-amid. Die geschmolzene Säure wurde bei 180° mit gasförmigem Ammoniak behandelt. Das Amid wurde aus 50% Alkohol umgelöst und dann aus Methanol, bis es den konstanten Schmp. 114° zeigte.

Der *Hofmann*sche Abbau zum *m-Isoamyloxy-p-methoxy-β-phenyl-äthylamin* ging nur mit schlechter Ausbeute. 19 g Amid wurden mit 20%iger NaOH (17,2 g NaOH, 6 Mole) und 11,5 g Brom (2 Atome) kalt geschüttelt und dann mit einer heißen Lösung von 160 g NaOH in 240 ccm Wasser unter Rückflußkühlung 1 Std. verkocht. Das isolierte Amin ging bei Sdp. 192 bis 195°/15 mm als helles Öl über. Ausbeute 4,1 g.

(N-Phenyl-acetyl)-(m-isoamyloxy-p-methoxy-β-phenyl)-äthylamin

$$(i\text{-}C_5H_{11}O)\,(CH_3O)\cdot C_6H_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5.$$

Schmp. 102° (aus Alkohol).

$C_{22}H_{29}O_3N$ (355,4). Ber. C 74,34, H 8,22, N 3,94.

Gef. C 74,55, H 8,48, N 4,09.

1-Benzyl-6-isoamyloxy-7-methoxy-3,4-dihydro-isochinolin. 5,4 g Amid wurden in 50 ccm Toluol mit 4 ccm $POCl_3$ durch 2stünd. Kochen kondensiert, es wurden 2,8 g Dihydrobase erhalten. Sehr leicht löslich in Äther oder Methanol, unlöslich in Petroläther, Schmp. 82°.

Durch die übliche Dehydrierung mit 3% Pd-Mohr wurde das *1-Benzyl-6-isoamyloxy-7-methoxy-isochinolin* erhalten, Schmp. 87°, im Mischschmp. mit der Dihydrobase starke Depression.

$C_{22}H_{25}O_2N$ (335,4). Ber. C 78,78, H 7,51, N 4,18.

Gef. C 78,79, H 7,87, N 4,28.

XIII.

Brenzcatechin-äthylenäther. Zur Darstellung bewährte sich folgendes vereinfachtes Verfahren:

500 g Brenzcatechin werden in einem 3-Literkolben mit der noch heißen Lösung von 260 g KOH in 300 ccm Wasser versetzt. Zu dieser Lösung

fügt man 940 g Äthylenbromid hinzu und verbindet den Kolben rasch mit einem gut wirkenden Rückflußkühler und erwärmt am Baboblech. Die Masse reagiert sehr heftig und nach etwa 90 Min. ist die Reaktion beendigt. Man treibt den Äthylenäther mit Wasserdampf über und fraktioniert. Sdp. 103 bis 105°, farbloses Öl. Ausbeute 220 g, 36% d. Th.

Der daraus herstellbare *Protocatechu-aldehyd-äthylenäther* ist ebenfalls von *Gattermann*[16] beschrieben worden, jedoch ohne Ausbeuteangabe. Aus 215 g Brenzcatechin-äthylenäther wurden 103 g Aldehyd erhalten, das ist 40% d. Th.

Kaffeesäure-äthylenäther. Ein Versuch zur Herstellung nach der *Perkin*schen Methode verlief fast ergebnislos.

Deswegen wurden 221 g Protocatechu-aldehyd-äthylenäther mit 140 g Malonsäure (1 Mol) am Wasserbad zusammengeschmolzen und dann mit einigen Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt. Sodann wurde evakuiert und weiter am Wasserbad erhitzt, wobei eine gleichmäßige Entwicklung von CO_2 vonstatten geht. Der Rückstand wurde in wäßr. verd. Ammoniak aufgenommen, filtriert und das Filtrat mit HCl gefällt. Man erhält so den Kaffeesäure-äthylenäther, der aus Alkohol umgelöst, gelbliche Kristalle vom Schmp. 182° bildet. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol. Ausbeute 158 g, 57% d. Th.

$C_{11}H_{10}O_4$ (206). Ber. C 64,08, H 4,85. Gef. C 64,22, H 4,87.

Dihydro-kaffeesäure-äthylenäther $(CH_2)_2O_2 : C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ durch Hydrierung der Säure in Methanol mit Pd bei 40°, weiße Kristalle, Schmp. 65°.

Dihydro-kaffeesäure-äthylenäther-amid, Schmp. 117°.

β-Phenyl-äthylamin-3,4-dioxy-äthylenäther

$$(CH_2)_2O_2 : C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2.$$

33,4 g Amid wurden kalt mit einer Lösung von 39 g NaOH in 120 ccm Wasser und 9 ccm Brom geschüttelt und dann mit einer Lösung von 250 g NaOH in 350 ccm Wasser verkocht. Es wurden 5,6 g Dihydrosäure zurückgewonnen und 20,1 g Amin, Sdp. 170 bis 173°/15 mm, als farbloses Öl erhalten.

(N-Phenyl-acetyl)-β-phenyl-äthylamin-3,4-dioxyäthylen-äther

$$(CH_2)_2O_2 : C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5.$$

24,7 g Amin wurden in 50 ccm Benzol gelöst und mit 28 g Phenylacetylchlorid (1,3 Mole) in 60 ccm Benzol versetzt und unter Kühlung langsam mit einer 10%igen Lösung von 12 g NaOH (2 Mole) zur Reaktion gebracht. Am Ende wurde durch Erwärmen das Amid in Benzol gelöst und die Benzollösung in einem vorgewärmten Scheidetrichter mit NaOH durchgeschüttelt. Die Benzollösung wurde am Wasserbad mit $CaCl_2$ getrocknet und filtriert. Beim Abkühlen kristallisierte 30,2 g Amid vom Schmp. 92° aus.

1-Benzyl-6,7-äthylendioxy-3,4-dihydro-isochinolin. Aus 27 g Amid wurden in üblicher Weise 23,6 g Rohbase erhalten. Umlösen aus Benzol mit wenig Petroläther, Schmp. 100°. Methanol eignet sich nicht zum Umlösen.

1-Benzyl-6,7-äthylendioxy-isochinolin. Die Dehydrierung verläuft mit nur mäßiger Ausbeute. 4,4 g Dihydrobase mit 2 g Pd-Mohr geben während eines 2stünd. Erhitzens auf 180° eine stetige H_2-Entwicklung. Nach dem Auskochen mit Methanol wurde nur 1,4 g Dehydrobase erhalten, schöne, weiße Kristalle, Schmp. 135°. Wegen der Schwerlöslichkeit des Sulfats und Chlorhydrats kam die Base in Form ihres leicht wasserlöslichen methansulfosauren Salzes zur pharmakologischen Untersuchung.

XIV.

Acetyl-brenzcatechin-diäthyläther $(C_2H_5O)_2 : C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_3$ wurde durch *Friedel-Crafts*sche Reaktion aus Brenzcatechin-diäthyläther und Acetylchlorid gewonnen. Sdp. 188 bis 192°/15 mm. Aus Äther mit Petroläther fällbar, glänzende Kristalle, Schmp. 53°. Die Herstellung der *Isonitroso*-Verbindung (69 g Keton in 250 ccm abs. Alkohol, 10 g Na in 250 ccm abs. Alkohol und 50 g Amylnitrit) gelang nur mit schlechter Ausbeute (16 g). Weitere Versuche zeigten, daß die relativen Ausbeuten bei kleineren Ansätzen günstiger sind.

3,4-Diäthoxy-amino-aceto-benzol $(C_2H_5O)_2 : C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2$. 86 g der Na-isonitroso-Verbindung wurden mit 250 g Zinnchlorür in 250 ccm konz. HCl reduziert. Das Chlorhydrat der Ketoamin-Base (31 g) kristallisiert vorzüglich und zersetzt sich bei 178° unter Rotfärbung.

3,4-Diäthoxy-amino-acetoxy-benzol $(C_2H_5O)_2 : C_6H_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NH_2$ aus dem Ketoamin durch Hydrierung in Feinsprit mit PdO_2. Das Chlorhydrat schmilzt bei 146° u. Zers. und Rotfärbung.

(3,4-Diäthoxy-phenacetaminomethyl)-(3,4-diäthoxy-phenyl)-carbinol

$(C_2H_5O)_2 : C_6H_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_3 : (OC_2H_5)_2$

aus dem obigen Amin und Diäthoxy-benzoylchlorid, Schmp. 144° (aus Alkohol).

$C_{23}H_{31}O_6N$ (345,5). Ber. N 4,06. Gef. N 4,11.

1-Phenyl-3',4',6,7-tetraäthoxy-isochinolin. Der Ringschluß verläuft auffallend schlecht. 6,5 g Amid in 35 ccm Toluol liefert mit 6,5 ccm $POCl_3$ nur 0,8 g Dehydrobase, Schmp. 107°, ziemlich schwer löslich in Äther.

$C_{23}H_{27}O_4N$ (381,5). Ber. C 72,41, H 7,13, N 3,67.
Gef. C 72,66, H 7,38, N 3,77.

Das Chlorhydrat kristallisiert mit 1 Mol Kristallwasser und schmilzt bei 205° unter Aufschäumen. Derbe, gelbe Kristalle, zu etwa 1% in Wasser löslich.

XVI.

3-Methyl-3,4-dihydro-papaverin. 103 g Eugenylamin-methyläther wurden mit 106 g Homoveratrumsäure unter Durchleiten von Stickstoff 6 Stdn. lang im Ölbad auf 190° erhitzt.

Dann wurde die heiße Schmelze, ohne also das Amid zu isolieren, in 1800 ccm Toluol gelöst und mit 130 g $POCl_3$ 2 Stdn. lang am Wasserbad erhitzt. Es wurden 110 g, das ist 57% d. Th., Dihydrobase als orangefarbener, dicker Sirup gewonnen.

3-Methylpapaverin wurde in normaler Weise durch Dehydrierung in 65% Ausbeute erhalten. Schmp. 136°.

$C_{21}H_{23}O_4N$ (353,4). Ber. C 71,37, H 6,56, N 3,96.
Gef. C 71,48, H 6,75, N 4,25.

Die weißen Nadeln des kristallwasserhaltigen Chlorhydrats schmelzen bei raschem Erhitzen zwischen 90 bis 95°. Das kristallwasserfreie Chlorhydrat schmilzt scharf bei 234°.

XVII.

N-Homopiperonoyl-eugenylamin-methyläther

$(CH_2O)_2 : C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_3 : O_2CH_2$

wurde durch Zusammenschmelzen von Homopiperonylsäure und Eugenylamin-methyläther erhalten. Schmp. 110° (aus Alkohol).

1-(3',4'-Dioxymethylen-benzyl)-3-methyl-6,7-dimethoxy-3,4-dihydro-isochinolin. Base: Schmp. 114° (aus Äther); Chlorhydrat: Schmp. 144° (aus Alkohol).

1-(3',4'-Dioxymethylen-benzyl)-3-methyl-6,7-dimethoxy-isochinolin. Base 168 bis 169° (aus Äther), Chlorhydrat mit 1 Mol Kristallwasser Schmp. 159 bis 160° unter Aufschäumen, wasserfrei Schmp. 233°.

XVIII.

N-Homoveratroyl-safrylamin aus Homoveratrumsäure und Safrylamin, Schmp. 123° (aus Alkohol).

1-(3',4'-Dimethoxy-benzyl)-3-methyl-6,7-dioxymethylen-3,4-dihydro-isochinolin, orangefarbenes Öl, gibt bei der Dehydrierung mit Pd-Mohr in 80% Ausbeute das

1-(3',4'-Dimethoxy-benzyl)-3-methyl-6,7-dioxymethylen-isochinolin, Schmp. 125° (aus Äther).

$C_{20}H_{19}O_4N$ (337,4). Ber. C 71,19, H 5,68, N 4,15.

Gef. C 71,31, H 5,80, N 4,22.

Das Chlorhydrat schmilzt bei 220°.

XIXa.

N-Homopiperonoyl-safrylamin

$$CH_2O_2 : C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_3 : O_2CH_2$$

wurde durch Erhitzen gleicher Teile von Homopiperonylsäure, Safrylamin und Dekalin erhalten. Schmp. 128° (aus Alkohol).

1-(3',4'-Dioxymethylen-benzyl)-3-methyl-6,7-dioxymethylen-3,4-dihydro-isochinolin. Das Chlorhydrat der öligen Base schmilzt bei 237°.

1-(3',4'-Dioxymethylen-benzyl)-3-methyl-6,7-dioxymethylen-isochinolin. Aus Methanol fast weiße, seidenglänzende Nadeln, Schmp. 140°. Sehr leicht löslich in Chloroform, Methylenchlorid, Aceton, löslich in Benzol und in Schwefelkohlenstoff. Schwer löslich in kaltem Methanol und Alkohol, unlöslich in Petroläther.

$C_{19}H_{15}O_4N$ (321,3). Ber. C 71,02, H 4,71, N 4,36.

Gef. C 71,22, H 4,88, N 4,23.

Chlorhydrat (wasserfrei), Schmp. 255°, zunächst leicht löslich in Wasser, aus dem es nach Aufnahme von Kristallwasser in der Hydratform auskristallisiert, Schmp. 160°.

Tartrat aus molekularen Mengen Base und Weinsäure, Schmp. 118°.

XIXb.

Nitroäthan. Die Darstellung nach *Auger* gibt eine Ausbeute von 6% der angewendeten Menge α-Brompropionsäure. Eine Steigerung auf 14% erreicht man in folgender Weise: 306 g α-Brompropionsäure werden mit einer kaltgesättigten Lösung von 140 g Pottasche neutralisiert und mit 300 g Natriumnitrit versetzt.

Nach Zugabe von 900 ccm Wasser wird am absteigenden Kühler destilliert, wobei der Vorstoß in die mit zerkleinertem Eis beschickte Vorlage eintaucht. Es werden 42 g Nitroäthan erhalten.

Weiter darf man mit der Wassermenge nicht heruntergehen, da es sonst zu stürmischer, ja explosionsartiger Reaktion kommt.

Piperonyliden-nitroäthan wurde nach *Knoevenagel*[22] hergestellt, die Reinigung erfolgt jedoch am besten durch Destillation, Sdp. 208 bis 213°/15 mm.

1-(β-Nitro-α-methoxy-propyl)-3,4-dioxymethylen-benzol. 23,4 g *Knoevenagel*sches Kondensationsprodukt (1 Mol) wurden mit einer Auflösung von 3,8 g Na (1,5 Mole) in 100 ccm Methanol versetzt, worauf beim Umschütteln alles in Lösung ging. Nach mehrstünd. Stehen wurde mit Eisessig angesäuert, im Vak. eingeengt und mit viel Wasser und Äther aufgenommen. Der Ätherrückstand wurde im Vak. destilliert, Sdp. 185 bis 190°/13 mm. Ausbeute 18,3 g, 68% d. Th.

1-(β-Amino-α-methoxy-propyl)-3,4-dioxymethylen-benzol. 18 g Nitroäther wurden in 90 ccm 85% Ameisensäure gelöst und in kleinen Mengen mit 36 g verkupfertem Zinkstaub unter Eiskühlung reduziert. Der verkupferte Zinkstaub wird am besten so bereitet: Zinkstaub wird mit Wasser durchgerührt und nun $^1/_{10}$ derjenigen Menge Kupfersulfatlösung hinzugegeben, die zur vollständigen Ausfällung des Zinks notwendig wäre. Nach oftmaligem Aufgießen mit Wasser und Dekantieren wird das Wasser durch Methanol verdrängt und dieses dann durch Äther. Man hält immer mit Äther bedeckt und verwendet den darunter befindlichen Zinkstaub direkt.

Nach dem Eintragen des Zinkstaubes wird durch 90 Min. im Wasserbad auf 55 bis 60° gehalten, filtriert und der Zinkstaub mit Methanol angerührt. Die vereinigten Methanollösungen werden im Vak. eingeengt und mit viel Wasser aufgenommen. Nach Zufügen von Alkali und Äther wird der Äther abgetrennt und durch HCl das Amin herausgeholt. Das aus der alkalis. Lösung durch Äther ausgeschüttelte Amin siedet bei 160 bis 165°/12 mm. Farbloses, viskoses Öl, 9,0 g, 57% d. Th.

1-(N-Homopiperonoyl-β-amino-α-methoxy-propyl)-3,4-dioxy-methylen-benzol

$$CH_2O_2 : C_6H_3 \cdot CH(OCH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_3 : O_2CH_2.$$

Benzollösungen von 2 Molen Amin und 1 Mol Homopiperonylsäurechlorid werden vermischt. Nach 30 Min. beginnt eine gallertige Abscheidung des Aminchlorhydrats. Nach 24 Stdn. wird die Ausscheidung abfiltriert und die Benzollösung eingeengt. Der Rückstand ergibt, aus Alkohol umgelöst, weiße Kristalle, Schmp. 150°. Löslich in Chloroform, unlöslich in Äther.

1-(3',4'-Dioxymethylen)-3-methyl-6,7-dioxymethylen-isochinolin. 1 Teil Amid wird in 8 Teilen Toluol heiß gelöst und mit 2 Teilen Phosphoroxychlorid gekocht. Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man 58 Gew.-% = = 64% d. Th. an Dehydrobase, Schmp. 140°.

Die Base gibt mit der nach XIXa erhaltenen keine Schmelzpunktsdepression.

Homopiperonylsäureamid. 1 kg Homopiperonylsäure wurde mit 3 l Wasser übergossen und mit konz. Ammoniak im Überschuß versetzt. Nach dem Aufkochen wurde eingeengt, nochmals mit $^1/_4$ l Ammoniak versetzt und zur Trockene eingedampft. Das gepulverte Ammoniumsalz wurde in einem offenen Kolben im Ölbad 3 Stdn. auf 160° und 5 Stdn. auf 175° gehalten. Die Schmelze wurde mit Wasser und Tierkohle ausgekocht, Ammoniak zugefügt und heiß filtriert.

Das Amid kristallisierte aus, während die nicht in Reaktion getretene Homopiperonylsäure zur Gänze aus der wäßr. Lösung durch HCl ausgefällt werden konnte.

[22] Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 4508 (1904).

Das Homopiperonylsäureamid wurde aus Xylol umgelöst. Weiße Kristalle, Schmp. 173°, Ausbeute 162 g.

Das Natrium-homopiperonyl-amid reagiert mit Benzylchlorid im indifferenten Lösungsmittel glatt, das N-Benzyl-homopiperonylamid wird in nahezu quantitativer Ausbeute gewonnen, Schmp. 120°. Mit Bromhydrosafrol erhält man eine Fällung von NaBr und daneben Isosafrol.

XX.

1-(3',4'-Dioxymethylen-benzyl)-3-methyl-6,7-dioxymethylen-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin durch katalytische Hydrierung von Eupaverinbase oder Dihydro-eupaverinbase.

Aus Äther weiße, gut ausgebildete Kristalle, Schmp. 118°, in heißem Methanol leicht löslich, sehr schwer löslich in Petroläther. Gibt mit Pd-Mohr bei 2stünd. Erhitzung auf 180° in 50% Ausbeute die Dehydrobase XIX zurück.

$C_{19}H_{19}O_4N$ (325,3). Ber. C 70,15, H 5,89, N 4,31.
Gef. C 70,17, H 5,94, N 4,48.

Das Chlorhydrat der Tetrahydrobase schmilzt bei 255°, gibt aber mit dem bei derselben Temp. schmelzenden Chlorhydrat der Dehydrobase im Mischschmp. starke Depression.

XXII.

N-Phenyl-acetyl-l-nor-ephedrin

$$C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5.$$

60 g l-Norephedrin (2 Mole) vom Schmp. 50° wurden in 400 ccm Eiswasser gelöst und unter mechanischem Rühren tropfenweise mit 1 Mol Phenylacetyl-chlorid versetzt, wobei durch Eintragen von Eisstückchen gekühlt wurde.

Nach Ablauf der Reaktion wurden die weißen, flockigen Kristalle abfiltriert und in heißem Alkohol aufgenommen. Durch Zugabe von Wasser schied sich das Amid zuerst als Öl aus, welches jedoch bald kristallisierte. Schmp. 133° (aus Toluol).

Aus der alkalisierten wäßr. Lösung wurde durch Äther die Hälfte des angewendeten l-Norephedrins zurückgewonnen.

1-Benzyl-3-methyl-isochinolin. Der Ringschluß wurde mit Phosphorpentoxyd in Tetralin vorgenommen. Die ölige Base bildet ein schön kristallisierendes Chlorhydrat vom Schmp. 222° (aus verd. Salzsäure).

XXIII.

N-Phenyl-acetyl-eugenylamin-methyl-äther

$$(CH_3O)_2 : C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5.$$

Schmp. 118° (aus Alkohol).

1-Benzyl-3-methyl-6,7-dimethoxy-3,4-dihydro-isochinolin. Base Schmp. 62° (aus Äther).

$C_{19}H_{21}O_2N$ (295,4). Ber. C 77,25, H 7,16, N 4,74.
Gef. C 77,44, H 7,38, N 4,92.

Das kristallwasserhaltige Chlorhydrat schmilzt bei 178° unter Aufschäumen.

1-Benzyl-3-methyl-6,7-dimethoxy-isochinolin. Base Schmp. 110°.

$C_{19}H_{19}O_2N$ (293,4). Ber. C 77,77, H 6,53, N 4,77.
Gef. C 77,92, H 6,75, N 4,82.

XXIV.

N-Phenyl-acetyl-safrylamin

$$CH_2O_2 : C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5.$$

Weiße Kristalle, Schmp. 101° (aus Alkohol).

1-Benzyl-3-methyl-6,7-dioxymethylen-3,4-dihydro-isochinolin. Die Reinigung der öligen Base erfolgt am besten über das Oxalat, Schmp. 208°. Das Chlorhydrat schmilzt bei 184°.

1-Benzyl-3-methyl-6,7-dioxymethylen-isochinolin. Base: Schmp. 116°, Chlorhydrat: Schmp. 265°.

$C_{18}H_{15}O_2N$ (277,3). Ber. C 77,96, H 5,45, N 5,05.

Gef. C 78,30, H 5,61, N 5,14.

XXV.

N-(α-Phenyl-butyryl)-safrylamin

$$CH_2O_2 : C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_3.$$

Phenyl-äthyl-essigsäure-chlorid wurde aus der Säure mittels Thionylchlorid erhalten, Sdp. 135 bis 137°/12 mm.

Das Amid schmilzt bei 138° (aus Alkohol).

1-(α-Äthyl-benzyl)-3-methyl-6,7-dioxymethylen-3,4-dihydro-isochinolin. Aus 200 g Amid wurden 143 g Dihydrobase erhalten. Schmp. 125° (aus Alkohol).

1-(α-Äthyl-benzyl)-3-methyl-6,7-dioxymethylen-isochinolin. Schöne weiße, blättrige Kristalle, Schmp. 143°.

$C_{20}H_{19}O_2N$ (305,3). Ber. C 78,68, H 6,27, N 4,59.

Gef. C 78,88, H 6,34, N 4,66.

Das kristallwasserhaltige Chlorhydrat ist in Wasser kaum zu 1% löslich und bildet feine, weiße Nadeln vom Schmp. 80°.

XXVI.

N-Diphenylacetyl-safrylamin

$$CH_2O_2 : C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH(C_6H_5)_2,$$

erhalten durch Zusammenschmelzen von Diphenylessigsäure und Safrylamin, ist in Alkohol auffallend leicht löslich. Schmp. 158° (aus 70% Alkohol).

1-Diphenylmethyl-3-methyl-6,7-dioxymethylen-3,4-dihydro-isochinolin. Der Ringschluß des vorstehenden Amids mit $POCl_3$ in Toluol vollzieht sich träge. Schmp. 156° (aus Alkohol).

$C_{24}H_{21}O_2N$ (355,4). Ber. C 81,10, H 5,96, N 3,94.

Gef. C 81,08, H 5,87, N 3,91.

1-Diphenylmethyl-3-methyl-6,7-dioxymethylen-isochinolin. Durch Palladiumdehydrierung, Schmp. 182°.

$C_{24}H_{19}O_2N$ (353,3). Ber. C 81,56, H 5,42, N 3,96.

Gef. C 81,74, H 5,66, N 4,31.

Das Chlorhydrat kristallisiert sehr langsam unter Aufnahme von 1 Mol Kristallwasser, weiße, büschelförmige Prismen, Schmp. 121 bis 122° unter Aufschäumen.

Synthetische Versuche in der Isochinolinreihe II.

Von

A. Dobrowsky, Wien.

(Eingelangt am 2. Okt. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 9. Nov. 1950.)

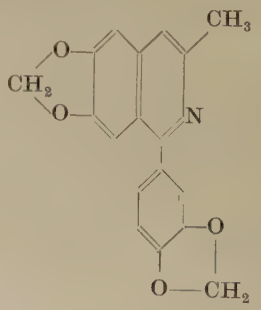
In diesem II. Teil der Arbeit[1] werden beschrieben:

4. 1-Phenyl-3-methyl-isochinoline:
   a) mit Alkoxylgruppen im Phenylrest ..... XXVII—XXX
   b) ohne „ „ „ ..... XXXI—XXXVIII
5. 3-Methyl-isochinoline, die in 1-Stellung aliphatisch oder nicht substituiert sind ..... XXXIX—XLI
6. Derivate des 1-Styryl-isochinolins ..... XLII—XLIII
7. „ „ Fluorenyl-isochinolins ..... XLIV—XLV
8. Derivat des Pyridyl-isochinolins XLVI

4a. 1-Phenyl-3-methyl-isochinoline mit Alkoxylgruppen im Phenylrest.

Nachdem die Erkenntnis gewonnen wurde, daß die Papaverinwirkung nicht an die Benzylgruppe gebunden ist und die in 3-Stellung befindliche Methylgruppe günstig wirkt, wurde versucht, aus dem leicht zugänglichen Safrylamin und Benzoesäure(derivaten) Isochinoline herzustellen. Dabei muß freilich ein präparativer Nachteil in Kauf genommen werden. Homoamine geben mit Phenylessigsäuren beim Zusammenschmelzen Amide. Mit Benzoesäuren geht dies nicht, hier muß die Amidbildung über die Säurechloride nach *Schotten-Baumann* erfolgen.

Das niedrigere Homologe von (XIX), das



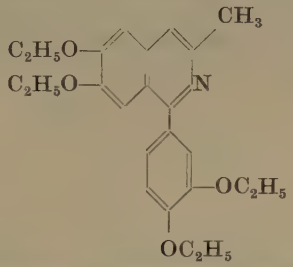
[1] I. Teil: Mh. Chem. 82, 122 (1951).

1-Piperonyl-3-methyl-6,7-dioxymethylen-isochinolin (XXVII), wurde aus Safrylamin und Piperonylsäurechlorid bereitet. Bei stark herabgesetzter Giftigkeit hat es die doppelte spasmolytische Kraft des Papaverins. Auffallend ist die gelbe Farbe des Chlorhydrats.

Das *N-Methyl-1-piperonyl-3-methyl-6,7-dioxymethylen-1, 2, 3, 4-tetrahydro-isochinolin (XXVIII)* ist gleich wirksam wie XXVII, aber 3mal giftiger.

Hierher gehört noch das

1-(3',4'-Diäthoxy-phenyl)-3-methyl-6,7-dioxymethylen-isochinolin (XXIX), das mit Hilfe von Diäthoxybenzoylchlorid hergestellt wurde und in den pharmakologischen Eigenschaften mit XIX übereinstimmt.

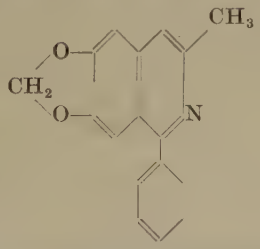


Das *1-(3',4'-Diäthoxy-phenyl)-3-methyl-6,7-diäthoxy-isochinolin (XXX)* wurde auf einem etwas umständlichen Weg aus Brenzcatechin-diäthyläther und Propionsäurechlorid aufgebaut, Wirksamkeit und Giftigkeit bleibt gegenüber XXVII zurück.

Noch einfacher gebaut sind die Stoffe von

4b. 1-Phenyl-3-methyl-isochinoline ohne Alkoxylgruppen im Phenylrest.

Aus Safrylamin und Benzoylchlorid wurde das



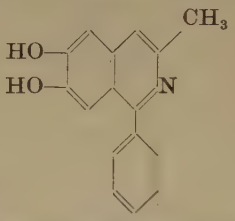
1-Phenyl-3-methyl-6,7-dioxymethylen-isochinolin (XXXI) hergestellt. An Wirksamkeit übertrifft es XIX um das doppelte, dabei ist die Giftigkeit noch geringer.

Wiederum läßt die Tetrahydroverbindung, das *1-Phenyl-3-methyl-6,7-dioxymethylen-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin (XXXII)*, jeden spasmolytischen Effekt vermissen, es ist ein schweres Krampfgift. Von diesem Stoff wurde die *N-Methylverbindung (XXXIII)* hergestellt, die bei

ganz geringer Wirkungsbreite eine deutliche Papaverinwirkung zeigt. Die Salze dieser Base sind außerordentlich schwer löslich, mit Isäthionsäure ist XXXIII jedoch leicht in Lösung zu bringen.

XXXII vermag nicht Propylbromid zu addieren, auch die Dihydrobase oder XXXI reagieren entweder nicht oder bilden quartäre Basen. Allylbromid addiert sich leicht an XXXI, das *Bromallylat (XXXIV)* ist 250mal giftiger als Papaverin und stark reizend, ohne jede spasmolytische Wirksamkeit. Es bildet bei der katalytischen Reduktion oder mit Zink und Essigsäure unter Abspaltung der Allylgruppe die ursprüngliche Base zurück. Dies steht auch mit analogen Beobachtungen von *J. v. Braun*[2] in Übereinstimmung.

Wie im exper. Teil beschrieben, entsteht beim Ringschluß zur Base XXXI durch Abspaltung der Dioxymethylengruppe auch bei milden Kondensationsbedingungen mindestens 5% Phenolkörper, nämlich das



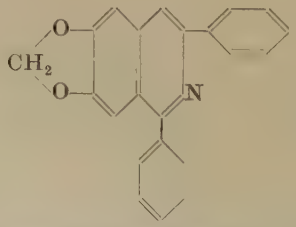
1-Phenyl-3-methyl-6,7-dioxy-isochinolin (XXXV). Dieses Phenol wirkt schwach narkotisch, ist nicht analgetisch und pharmakologisch ohne Interesse.

Durch Äthylierung mit Diäthylsulfat wurde das

1-Phenyl-3-methyl-6,7-diäthoxy-isochinolin (XXXVI) erhalten, es hat nur die halbe Wirksamkeit der Verbindung XXVII und ist 4mal so giftig. Abweichend von der sonstigen Erfahrung (z. B. II) bewähren sich hier die Äthoxylgruppen nicht.

Das *1-Phenyl-3-methyl-isochinolin (XXXVII)* wurde aus Norephedrin und Benzoylchlorid erhalten. Es ist wirksamer als XIX, aber giftiger.

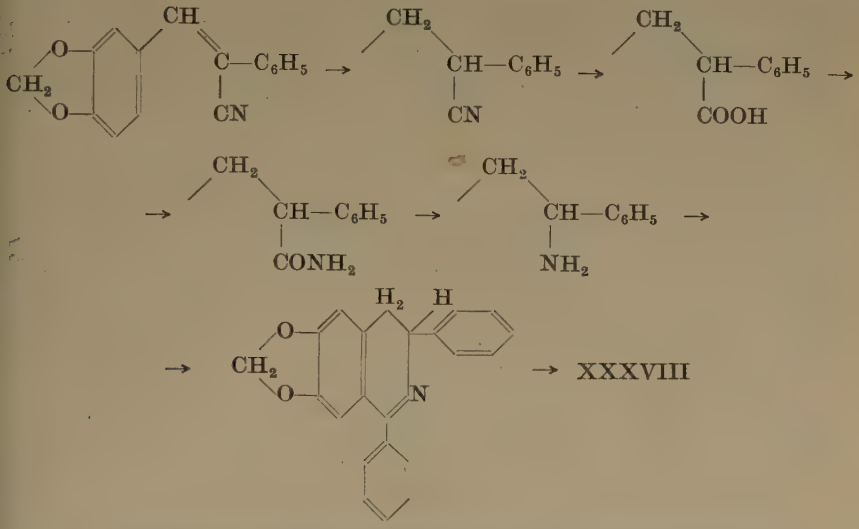
Hier sei auch noch das



1,3-Diphenyl-6,7-dioxymethylen-isochinolin (XXXVIII) angeführt,

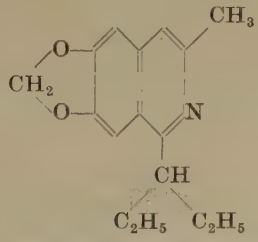
[2] Ber. dtsch. chem. Ges. **49**, 501, 1283, 2613 (1916); **50**, 50 (1917).

das über das schon bekannte[3] Piperonyliden-benzyl-cyanid hergestellt wurde.



Der Ringschluß verläuft auffallend schlecht, die Dehydrierung besonders glatt, wofür wohl die 3-Phenylgruppe verantwortlich ist. An Wirksamkeit gleicht die Base der Verbindung XXVII, ist jedoch mindestens 4mal so giftig.

5. 3-Methyl-isochinoline, die in 1-Stellung aliphatisch oder nicht substituiert sind.



1-Isoamyl-3-methyl-6,7-dioxymethylen-isochinolin (XXXIX) wurde aus Safrylamin und Diäthylessigsäure hergestellt.

Die Wirkung erreicht die der Verbindung XIX, ist jedoch 6mal giftiger. Dieses Prüfungsergebnis zeigt, daß die Papaverinwirkung nicht einmal an das Vorhandensein eines aromatischen Substituenten in 1-Stellung geknüpft ist.

1,3-Dimethyl-6,7-dioxymethylen-isochinolin (XL) wurde aus dem Acetylderivat des 1-(β-Amino-x-methoxy-propyl)-3,4-dioxymethylen-ben-

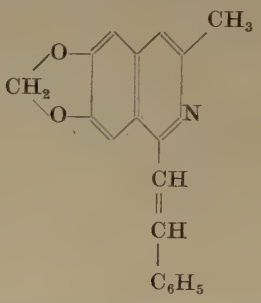
[3] *R. v. Walther* und *A. Wetzlich*, J. prakt. Chem. **61**, 190 (1900).

zol, einem Zwischenprodukt einer bei XIX angeführten Synthese, gewonnen.

Aus demselben Amin wurde über die Formylverbindung das *3-Methyl-6,7-dioxymethylen-isochinolin (XLI)* hergestellt.

Die beiden letzten Stoffe haben eine merkliche, aber schwache Papaverinwirkung.

6. Derivate des 1-Styryl-isochinolins.



Aus Safrylamin und Zimtsäurechlorid wurde das *1-Styryl-3-methyl-6,7-dioxymethylen-isochinolin (XLII)* gewonnen. Es ist mehr als doppelt so wirksam als Papaverin, seine Giftigkeit ist unklar.

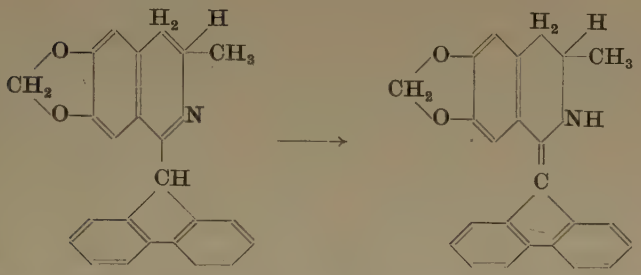
In ähnlicher Weise wurde aus Hydrozimtsäure das *1-(ω-Phenyl-äthyl)-3-methyl-6,7-dioxymethylen-3,4-dihydro-isochinolin (XLIII)* gewonnen, das sich nicht dehydrieren ließ. Als Dihydroverbindung ist es in der Wirkung auch qualitativ von Papaverin abweichend, es wirkt lokalanästhetisch und bewirkt keine Pupillenveränderung. Der Unterschied in der Dehydrierbarkeit der letztgenannten Verbindungen dürfte darin begründet sein, daß nur bei der Dehydrierung der Styrylverbindung eine konjugierte Doppelbindung entsteht.

7. Derivate des 1-Fluorenyl-isochinolins.

1-(9'-Fluorenyl)-3-methyl-6,7-dioxymethylen-3,4-dihydro-isochinolin (XLIV).

Das Amid kann nicht durch Zusammenschmelzen von Safrylamin und Fluorencarbonsäure erfolgen, da die Fluorencarbonsäure bei der zur Amidbildung erforderlichen Temperatur (180°) schneller CO_2 abspaltet als ein Amid bildet. Die Darstellung muß über das Säurechlorid erfolgen. Die Dihydrobase läßt sich nicht dehydrieren, sie ist schwächer wirksam, aber auch ungiftiger als Papaverin und gibt Vitalfärbung.

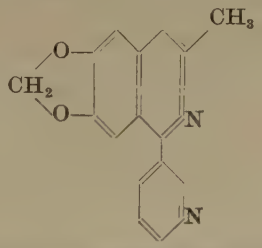
Macht man eine Lösung des farblosen Chlorhydrats der Dihydrobase alkalisch, so färbt sie sich tiefrot. Man könnte dabei an die Bildung einer fulvenartigen Struktur denken:



Die ätherischen oder alkoholischen Lösungen der freien Base hinterlassen diese beim Verdampfen des Lösungsmittels als rote Kristallblättchen von chinizarinartigem Aussehen. Schmp. 160°. Diese Base bildet wieder das farblose Chlorhydrat zurück.

Lösungen der roten Base vom Schmp. 160° in Äther oder Alkohol werden beim Stehen an der Luft farblos. In einigen Tagen bilden sich weiße Kristalle vom Schmp. 181°; die Analyse zeigt, daß ein Sauerstoffatom aufgenommen wurde, es mag wohl das tertiäre C-Atom eine Hydroxylgruppe tragen. Dieses Oxydationsprodukt hat die gleichen pharmakologischen Eigenschaften wie XLIV.

8. Derivat des 1-Pyridyl-isochinolins.



1-(3'-Pyridyl)-3-methyl-6,7-dioxymethylen-isochinolin (XLV) wurde aus Nicotinsäurechlorid und Safrylamin hergestellt. Die Dehydrierung der Dihydrobase erfolgt sehr träge und erfordert eine Mindesttemperatur von 210 bis 220°. Am isolierten Kaninchendarm ist XLV 20mal wirksamer als Papaverin bei gleicher Giftigkeit, jedoch sind Anzeichen von Reizerscheinungen zu beobachten.

Zum Schluß mögen noch einige Bemerkungen zur *Palladium-Dehydrierung* folgen. Dehydrierungen von Ringsystemen sind schon seit sehr langer Zeit bekannt. So hat schon *Tafel*[4] das Nicotin zu Nicotyrin dehydriert, wozu er Silberacetat nahm und die gleiche Reaktion gelang *Blau*[5] mit Silberoxyd und *Cahours* und *Etard*[6] mit Ferricyankalium.

[4] *J. Tafel*, Ber. dtsch. chem. Ges. **25**, 1619 (1892).

[5] *F. Blau*, Ber. dtsch. chem. Ges. **24**, 326 (1891); **26**, 628, 1029 (1893); **27**, 2535 (1894).

[6] *A. Cahours* und *A. Étard*, C. r. Acad. Sci. Paris **88**, 999 (1879); **90**, 275 (1880); **92**, 1079 (1881).

Späterhin hat sich die Selendehydrierung von *Diels* in sehr zahlreichen Fällen bewährt.

Versucht man mit derlei oxydierenden Stoffen 6,7-Dialkoxy-3,4-dihydro-isochinoline zu dehydrieren, so ist das Ergebnis negativ. Nur die *Späth*sche[7] Methode mit Pd-Mohr hat Erfolg, wobei man mit der Katalysatormenge bis auf 3% heruntergehen kann. Als Dehydrierungstemperatur hat sich in allen Fällen 180° als notwendig und meist auch als hinreichend erwiesen. Um Luft abzuhalten, kann man Wasserstoff oder Stickstoff durch- oder aufleiten.

Während bei gewöhnlicher Temperatur Wasserstoff bei Gegenwart von Pd hydrierend wirkt, tritt bei höherer Temperatur unter allen Umständen Dehydrierung ein. Aus G=H—TS folgt, daß mit steigender Temperatur das Glied TS reaktionsbestimmend wird, wenn ein entstehendes Gas im Sinne zunehmender molekularer Unordnung zur Vermehrung der Entropie beiträgt.

Als Katalysatoren wurden z. B. Nickel, Kupfer-Palladium, Platin-Palladium, Osmium-Palladium und viele andere Mischungen versucht. Das beste bleibt jedoch Palladium, am ehesten könnte noch ein auf Bimsstein niedergeschlagener Rhodium-Palladium-Katalysator in Frage kommen, der 10% Metallgehalt hat, wobei das Verhältnis Rhodium : Palladium = 1 : 8 ist.

Zur Erzielung besserer Ausbeuten, Herabsetzung der Dehydrierungstemperatur und -dauer wurde versucht, leicht hydrierbare Stoffe beizufügen, die die Rolle von Wasserstoffakzeptoren übernehmen sollten. Trotz vielfacher Versuche wurde auf diesem Wege keine Verbesserung erzielt. Als Akzeptoren wurden Stoffe mit Doppelbindungen versucht, wie Safrol, Isosafrol, Maleinsäure, Leinöl, Crotonsäure, Ölsäure und auch sonst leicht hydrierbare Stoffe, wie Naphthalin und Cymol. Das Ergebnis von über 100 Versuchen, wobei auch Konzentration, Dauer und Temperaturen geändert wurden, war vollkommen negativ. Safrol und Isosafrol verhinderten jede Dehydrierung, Leinöl verminderte die Ausbeute auf die Hälfte, desgleichen Ölsäure, während z. B. Naphthalin sogar zu einer teilweisen Hydrierung führt, da aus 100 g Dihydrobase XIX und 50 g Naphthalin mit 3 g Pd-Mohr bei 205° und 2stündiger Dauer 58 g Dehydrobase und 12 g Tetrahydrobase erhalten wurden.

Experimenteller Teil.

XXVII.

N-Piperonoyl-β-methyl-homopiperonylamin

$$CH_2O_2 : C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_3 : O_2CH_2.$$

In 134 g Safrylamin, gelöst in 2 l Benzol, wurde unter mechanischem Rühren

[7] *E. Späth* und *A. Burger*, Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 704 (1927).

eine Auflösung von 69 g Piperonylsäurechlorid in 1 l Benzol langsam eingetragen. Das Safrylamin-chlorhydrat fiel bald in weißen Flocken aus, das Amid blieb in Lösung. Die mit Wasser und Sodalösung ausgeschüttelte Benzollösung hinterließ nach dem Eindampfen das Amid. Schmp. 110° (aus Alkohol). 93 g, 75% d. Th.

1-Piperonyl-3-methyl-6,7-dioxymethylen-3,4-dihydro-isochinolin. 67 g Amid wurden mit 25 ccm $POCl_3$ in 300 ccm Toluol 10 Min. lang gekocht. Das Toluol wurde dekantiert, das abgeschiedene Öl mit Wasser aufgekocht und nach dem Alkalisieren mit Äther aufgenommen. Schöne weiße Kristalle, Schmp. 124° (aus Methanol). 44 g, 70% d. Th.

$C_{18}H_{15}O_4N$ (309,3). Ber. C 69,89, H 4,89, N 4,53.

Gef. C 69,75, H 5,08, N 4,38.

1-Piperonyl-3-methyl-6,7-dioxymethylen-isochinolin. Durch Dehydrierung mit 5% Pd-Mohr erhielt man in nur mäßiger Ausbeute (zirka 40%) die Dehydrobase. Schmp. 189° (aus Benzol oder Methanol), schwer löslich in Alkohol.

$C_{18}H_{13}O_4N$ (307,3). Ber. C 70,35, H 4,26, N 4,56.

Gef. C 70,09, H 4,48, N 4,66.

Das Chlorhydrat bildet gelbe Kristalle, die unter Aufschäumen bei 169° schmelzen.

XXVIII.

1-Piperonyl-2,3-dimethyl-6,7-dioxymethylen-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin. 20 g Dihydrobase XXVII wurden in 40 ccm Methanol mit 10 g Dimethylsulfat 4 Stdn. gekocht. Nach dem Abdestillieren des Methanols wurde die unveränderte Dihydrobase mit 50 ccm Sodalösung 7% gefällt, filtriert, die Sodalösung mit 5 ccm Eisessig angesäuert, mit Tierkohle geschüttelt, filtriert und mit 10% Pd-Kohle in der Kälte hydriert.

Das Filtrat wurde mit dem halben Volumen konz. HCl über Nacht stehen gelassen, das auskristallisierte Chlorhydrat der Tetrahydrobase mit NaOH und Methylenchlorid zerlegt, die eingeengte Methylenchloridlösung mit dem gleichen Volumen Äther versetzt und die nach eintägigem Stehen auskristallisierte Base aus Toluol mit Aktivkohle umgelöst. Schmp. 143°, 13,7 g Base, 65% d. Th.

$C_{19}H_{19}O_4N$ (325,3). Ber. C 70,15, H 5,89, N 4,31.

Gef. C 70,34, H 6,09, N 4,44.

XXIX.

N-(3',4'-Diäthoxy-benzoyl)-β-methyl-homopiperonylamin

$CH_2O_2 : C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_3(OC_2H_5)_2$.

Aus Diäthoxybenzoesäure und Thionylchlorid wurde das Diäthoxybenzoylchlorid vom Sdp. 195 bis 197°/15 mm erhalten. Weiße Kristalle. Das Amid aus diesem Chlorid und Safrylamin schmilzt bei 135°.

1-(3',4'-Diäthoxyphenyl)-3-methyl-6,7-dioxymethylen-3,4-dihydro-isochinolin, weiße Kristalle, Schmp. 69°.

$C_{21}H_{23}O_4N$ (353,4). Ber. C 71,37, H 6,56, N 3,96.

Gef. C 71,58, H 6,80, N 4,03.

1-(3',4'-Diäthoxyphenyl)-3-methyl-6,7-dioxymethylen-isochinolin. Durch Pd-Dehydrierung in 70% Ausbeute. Schmp. 96°.

Leicht löslich in Äther, Benzol und Alkohol. Beste Reinigung durch Lösen in Äther und Fällen mit Petroläther.

$C_{21}H_{21}O_4N$ (351,4). Ber. C 71,78, H 6,02, N 3,98.

Gef. C 71,88, H 6,33, N 4,08.

Das Chlorhydrat bildet gelbgrüne Kristalle, Schmp. 234° unter Aufschäumen und Kristallwasserabgabe.

XXX.

Propionsäurechlorid. Unbefriedigend ist die Herstellung aus Säure und Thionylchlorid, die in der Literatur beschriebene Trennung mit Petroläther versagt. Auch Fraktionierung ist wegen der Gleichheit der Siedepunkte (Propionsäurechlorid Sdp. 80°, Thionylchlorid Sdp. 78°) nicht durchführbar.

Es wurden daher 2,5 Mole Propionsäure mit 1 Mol Phosphortrichlorid 1 Std. lang unter Rückflußkühlung gekocht, wobei sich bald phosphorige Säure als klares, schweres Öl abschied. Das Säurechlorid wird in nahezu quantitativer Ausbeute als leichtbewegliche Flüssigkeit vom Sdp. 75 bis 82° erhalten.

3,4-Diäthoxy-phenyl-äthyl-keton $(C_2H_5O)_2 : C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. 166 g Brenzcatechin-diäthyläther (1 Mol) wurden mit 92 g Propionsäurechlorid (1,1 Mole) in 300 ccm CS_2 und 176 g $AlCl_3$ (1,3 Mole) nach *Friedel-Crafts* zur Reaktion gebracht. Es wurden 122 g, das sind 55% d. Th., an Keton als farbloses Öl vom Sdp. 195 bis 198°/15 mm erhalten.

Isonitroverbindung. 14,6 g Keton wurden unter Eiskühlung in Natriumalkoholat (aus 50 ccm abs. Alkohol und 2 g Na, entsprechend 1,3 At. Na) eingetragen und langsam mit 10 g Amylnitrit (1,3 Mole) versetzt. Da auch nach längerem Stehen das Natriumsalz der Isonitrosoverbindung nicht ausfiel, wurde mit 1200 ccm Wasser versetzt, mit Essigsäure angesäuert und ausgeäthert. Der Äther wurde mit verd. NaOH ausgeschüttelt, worauf die Isonitrosoverbindung aus der alkalischen Lösung unter Eiskühlung mit verd. HCl ausgefällt wurde. Ausbeute 14,7 g oder 89% d. Th. Schmp. 115° (aus Methanol). Führt man den Versuch in größerem Maßstab aus, so sinkt die Ausbeute rasch.

1-(3',4'-Diäthoxyphenyl)-2-amino-propan-1-on

$$(C_2H_5O)_2 : C_6H_3 \cdot CO \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$$

wurde aus 24 g Isonitrosoverbindung durch Reduktion mit 64 g Zinnchlorür in 125 ccm konz. HCl erhalten, wobei die Temp. bis auf 55° stieg. Das Zinndoppelsalz (34,8 g) fällt erst nach 4 Tagen vollständig aus. Durch Zerlegen mit H_2S wurden 11,7 g Amino-keton-chlorhydrat erhalten, das bei 205° unter Rotfärbung und Gasentwicklung schmolz.

1-(3',4'-Diäthoxyphenyl)-2-amino-propanol-(1)

$$(C_2H_5O)_2 : C_6H_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$$

durch Hydrierung des Ketons in 50% Feinsprit mit Pd.-Chlorhydrat, aus wenig Wasser umgelöst, Schmp. 203° ohne Zers.

1-(3',4'-Diäthoxyphenyl)-2-amino-N-(3',4'-diäthoxy-benzoyl)-propanol-(1)

$$(C_2H_5O)_2 : C_6H_3 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_3 : (OC_2H_5)_2$$

aus obigem Aminoalkohol und Diäthoxybenzoylchlorid nach *Schotten-Baumann.* Schmp. 132° (aus Toluol).

1-Phenyl-3',4',6,7-tetraäthoxy-3-methyl-isochinolin. 7 g Amid wurden in 35 ccm Toluol gelöst und mit 7 ccm $POCl_3$ 3 Stdn. lang auf 120° gehalten. Es wurden 2 g Base gewonnen. Schmp. 94°, weiße Kristalle (aus Äther).

$C_{24}H_{29}O_4N$ (395,5). Ber. C 72,89, H 7,39, N 3,54.

Gef. C 73,08, H 7,56, N 3,55.

Das Chlorhydrat bildet hellgelbgrüne Kristalle, die bei 190° unter Kristallwasserabgabe schmelzen.

XXXI.

N-Benzoyl-safrylamin $CH_2O_2 : C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Hergestellt wie bei XXVII beschrieben, Ausbeute 90% d. Th. Schmp. 105° (aus Alkohol).

1-Phenyl-3-methyl-6,7-dioxymethylen-3,4-dihydro-isochinolin. Der in üblicher Weise vollzogene Ringschluß geht mit 75% d. Th. vonstatten. Schmp. 102°, etwas gelbliche Kristalle, die Reinigung geschieht am besten durch Lösen in Methanol und Ausfällen mit der doppelten Wassermenge, endlich Umlösen aus Alkohol. Daneben entstand durch Aufspaltung der Dioxymethylengruppe etwa 10% Phenolbase, siehe XXXV und XXXVI.

1-Phenyl-3-methyl-6,7-dioxymethylen-isochinolin. 120 g Dihydrobase gaben, mit 10 g Pd-Mohr bei 220° 1 Std. lang erhitzt, unter starkem Schäumen 99 g Dehydrobase entsprechend 83% d. Th. Weiße Kristalle, Schmp. 138° (aus Methanol). Die ätherische Lösung fluoresziert stark blau.

$C_{17}H_{13}O_2N$ (263,3). Ber. C 77,54, H 4,98, N 5,32.

Gef. C 77,48, H 5,10, N 5,38.

Die Base löst sich leicht in Salzsäure, doch fällt in kurzer Zeit das kristallwasserhaltige Chlorhydrat aus, weiße Kristalle, Schmp. 175° unter Aufschäumen.

XXXIII.

1-Phenyl-2,3-dimethyl-6,7-dioxymethylen-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin. 126 g Dihydrobase-methosulfat XXXI nahmen analog, wie bei XXVIII beschrieben, bei der Hydrierung mit 3 g PtO_2 bei 6 atü in 3 Min. 11,5 l Wasserstoff auf (theor. 10,4 l) und ergaben 72,5 g N-Methyl-tetrahydrobase, 54% d. Th. Schmp. 111° (aus Alkohol).

Isäthionsaures Salz, Schmp. 160°.

$C_{18}H_{19}O_2N + HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_3H$ (407).

Ber. C 58,97, H 6,14, N 3,50, S 7,87.

Gef. C 58,76, H 6,37, N 3,42, S 7,66.

XXXIV.

n-Propylbromid läßt bei 130° die Base XXXI unverändert, die Dihydrobase reagiert bei 140°, bildet aber größtenteils eine quartäre Verbindung. Ebenso verhält sich die Tetrahydrobase. Leichter reagiert Allylbromid.

25 g Dehydrobase XXXI wurden mit 45 g Allylbromid im Rohr 6 Stdn. lang auf 100° erhitzt. Das Bromallylat bildet weiße Kristalle, die aus Wasser umgelöst, bei 176° schmelzen. Ausbeute 26 g. Die Kristalle sind in Wasser ziemlich löslich und daraus durch Ammoniak nicht ausfällbar.

50 g Bromallylat wurden in 1200 ccm Wasser mit 6 g PtO_2 und 6 atü bei 80° hydriert. In 6 Stdn. wurden 6,4 l Wasserstoff aufgenommen. Es wurden bei der Aufarbeitung 21,4 g Tetrahydrobase und 8 g Dehydrobase

aufgefunden. Bei einer Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig wurde nu Dehydrobase zurückgebildet.

Ein ähnliches Verhalten von Halogenallylaten wurde schon von *v. Braun* beobachtet. So gibt Methyl-allyl-tetrahydro-isochinoliniumchlorid bei de Reduktion mit Natriumamalgam Kairolin. Auch hier zeigt sich die gering Haftfestigkeit der Allylgruppe.

XXXVI.

1-Phenyl-3-methyl-6,7-diäthoxy-3,4-dihydro-isochinolin. 10 g der beim Ringschluß zur Dihydrobase XXXI entstandenen rotbraunen Phenolbas wurden in 100 ccm Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 4 g NaOH in 25 ccm Wasser versetzt. Dann wurden 18,4 g Diäthylsulfat (3 Mole zugesetzt und 4 Stdn. lang mechanisch gerührt. Nach Abtrennung de unveränderten Phenolbase wurden 5,5 g Dihydro-diäthoxy-Base erhalten Zur Reinigung wurde aus 80% Methanol umgelöst, Schmp. 101°, sehr leich löslich in Äther, Methanol und auch Petroläther.

$C_{20}H_{23}O_2N$ (309,2). Ber. C 77,67, H 7,45, N 4,53.

Gef. C 77,74, H 7,65, N 4,46.

Das gelbe Chlorhydrat der Dihydrobase ist in Wasser leicht löslich Schmp. 221° (Zers.).

1-Phenyl-3-methyl-6,7-diäthoxy-isochinolin. Die mit Pd dehydrierte Bas schmilzt bei 128°. Das Chlorhydrat kristallisiert in seidenglänzenden, kleine Sternchen, die unter Aufschäumen bei 240° schmelzen.

XXXVII.

1-Phenyl-3-methyl-isochinolin. Diese Verbindung wurde auf zwei Weger hergestellt:

1. *N-Benzoyl-l-nor-ephedrin* wurde durch Benzoylierung des natürliche Alkaloids nach *Schotten-Baumann* erhalten. Schmp. 170°, schwer löslich in kaltem Alkohol.

Zum Ringschluß zur Base XXXVII wurden je 10 g Benzoylverbindung in 240 ccm siedendem Dekalin während 1stünd. Kochen allmählich mit 60 g P_2O_5 versetzt. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser zersetzt und alkalisch mit Äther extrahiert. Die Base ging beim Sdp. 208 bis 212°/12 mm über und erstarrt sogleich zu weißen Kristallen, die aus Alkohol umgelöst, bei 90° schmolzen.

Ausbeute wechselnd, etwa 1,5 bis 2,5 g, größere Ansätze geben verhältnismäßig schlechtere Ausbeuten. Sehr leicht löslich in Benzol und Äther, schwerer in kaltem Alkohol.

$C_{16}H_{13}N$ (219,3). Ber. C 87,62, H 5,97, N 6,39.

Gef. C 87,58, H 6,08, N 6,39.

Das Chlorhydrat wurde durch Fällung einer ätherischen Lösung der Base mit ätherischer HCl erhalten. Schmp. 228° (aus Alkohol). Weiße Nadeln, leicht löslich in Wasser.

2. *Phenyl-1-methoxy-N-benzoyl-2-aminopropan*

$C_6H_5 \cdot CH(OCH_3) \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$,

erhalten aus dem entsprechenden Amin vom Sdp. 111 bis 112°/15 mm und

[8] *J. v. Braun*, Ber. dtsch. chem. Ges. **50**, 50 (1917).

Benzoylchlorid, zeigt den Schmp. 151° (aus abs. Alkohol). 5 g Benzoylderivat wurden in 100 ccm Tetralin durch allmähliche Zugabe von 15 g P_2O_5 während 1stünd. Kochens ringgeschlossen. Die Base wurde in dicken Prismen vom Schmp. 89 bis 90° gewonnen, die mit der vorhin erhaltenen im Mischschmp. keine Depression ergaben.

XXXVIII.

α-Phenyl-3,4-dioxymethylen-hydrozimtsäure-nitril. 135 g Piperonylidenbenzyl-zyanid (loc. cit.) wurden in 1500 ccm Feinsprit suspendiert und mit 2 g Pd-Mohr unter leichter Aufnahme der theor. H_2-Menge hydriert. Der Alkoholrückstand wurde mit Äther aufgenommen und zur Entfernung von eventuell entstandenem Amin mit etwas HCl abgeschüttelt. Das Nitril bildet rein weiße Kristalle vom Schmp. 57°, leicht löslich in Äther, etwas schwerer in Alkohol. Ausbeute 106 g.

α-Phenyl-3,4-dioxymethylen-hydrozimtsäure

$$CH_2O_2 : C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot COOH.$$

Die Cyangruppe wurde in alkohol.-alkal. Lösung verseift. Die Säure bildet nach dem Umlösen aus Alkohol hübsche, weiße Kristalle vom Schmp. 124°.

$C_{16}H_{14}O_4$ (270,3). Ber. C 71,09, H 5,22. Gef. C 70,98, H 5,30.

Die Säure wurde in das Ammoniumsalz übergeführt. Aus 106 g Nitril wurden 115 g Ammoniumsalz erhalten, 73% d. Th.

α-Phenyl-3,4-dioxymethylen-hydrozimtsäure-amid

$$CH_2O_2 : C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2.$$

99 g Ammoniumsalz wurden 6 Stdn. lang unter langsamem Durchleiten von trockenem Ammoniakgas auf 180° gehalten. Die Schmelze wurde mit wäßr. NH_3 aufgenommen und der unlösliche Anteil aus Alkohol umgelöst. Weiße, derbe Kristalle, Schmp. 144°, unlöslich in Wasser und in Äther, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem. Ausbeute 55 g oder 59% d. Th.

α-Phenyl-homopiperonyl-amin $CH_2O_2 : C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot NH_2$. Zum *Hofmann*schen Abbau wurden 16 g Amid einer Mischung von 9,5 g Brom und 13,5 g KOH in 250 ccm Wasser zugefügt. Erst wurde kalt geschüttelt, dann 1 Std. gekocht. Bald fiel ein brauner, käsiger Niederschlag aus, der später sandig wurde. Nach dem Ausschütteln der Lösung mit Äther konnten aus diesem mit Säure 3,5 g Amin herausgeholt werden.

Aus dem sandigen Niederschlag wurde nach dem Umlösen aus Alkohol 5,2 g unverändertes Amid gewonnen. Ausbeute 37% d. Th. bei Berücksichtigung des teilweise wiedergewonnenen Ausgangsmaterials.

α-Phenyl-N-benzoyl-homopiperonyl-amin

$$CH_2O_2 : C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$$

durch Benzoylierung nach *Schotten-Baumann*, Schmp. 177° (aus Alkohol).

1,3-Diphenyl-6,7-dioxymethylen-3,4-dihydro-isochinolin. Der Ringschluß verläuft schlecht. 2 g Amid wurden in 40 ccm Toluol und 2 ccm $POCl_3$ gelöst und 3 Stdn. lang gekocht. Es scheidet sich kein Öl ab. Nach dem Zersetzen mit Wasser wurde nach der üblichen Aufarbeitung die Dihydrobase in kleinen, weißen Kristallen vom Schmp. 147° erhalten (aus Alkohol), die sich am Licht schnell violett färben. Ausbeute 0,45 g oder 24% d. Th.

$C_{22}H_{18}O_2N$ (328,4). Ber. C 80,46, H 5,52, N 4,26.

Gef. C 80,28, H 5,66, N 4,18.

1,3-Diphenyl-6,7-dioxymethylen-isochinolin. Die Pd-Dehydrierung verläuft besonders leicht. 1,2 g Dihydrobase wurden mit 1 g Pd-Mohr im Reagensglas auf 180° erwärmt, nach einigen Min. erstarrte der Inhalt. Nach dem Auskochen und Umlösen aus Methanol wurde die Dehydrobase in weißen Kristallen vom Schmp. 191° erhalten. 0,8 g oder 67% d. Th.

$C_{22}H_{16}O_2N$ (326,4). Ber. C 80,95, H 4,94, N 4,29.
Gef. C 80,77, H 5,19, N 4,25.

Salzsäure löst leicht, doch fällt das Chlorhydrat unter Aufnahme von 1 Mol Kristallwasser bald aus. Schmp. 220° unter Aufschäumen.

XXXIX.

N-Isocapronyl-α-methyl-homopiperonyl-amin

$(C_2H_5)_2 : CH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_3 : O_2CH_2$.

160 g Diäthylmalonsäure (1 Mol) wurden 1 Std. lang unter Rückflußkühlung auf 190° gehalten. Zu der so entstandenen Diäthylessigsäure wurden 179 g Safrylamin (1 Mol) zugefügt und die Amidbildung durch weiteres 3stünd. Erhitzen auf 200° vollzogen. Durch mehrmaliges Umlösen aus Toluolsprit wurden 161 g Amid, 58% d. Th. vom Schmp. 120° erhalten.

$C_{16}H_{23}O_3N$ (277,3). Ber. N 5,05. Gef. N 5,15.

1-Isoamyl-3-methyl-6,7-dioxymethylen-3,4-dihydro-isochinolin. Der Ringschluß vollzieht sich leicht, die Base bildet ein helles Öl vom Sdp. 190°/12 mm.

1-Isoamyl-3-methyl-6,7-dioxymethylen-isochinolin wurde bei der Pd-Dehydrierung in 60% Ausbeute erhalten. Weiße Kristalle, Schmp. 62° (aus Methanol und Äther).

$C_{16}H_{19}O_2N$ (257,3). Ber. C 74,68, H 7,44, N 5,44.
Gef. C 74,78, H 7,55, N 5,35.

Das Chlorhydrat ist in Wasser zu etwa 5% löslich.

XL.

1-(β-Acetyl-amino-α-methoxy-propyl)-3,4-dioxymethylen-benzol durch Acetylierung der in XIXb angeführten Base. Helles, viskoses Öl.

1,3-Dimethyl-6,7-dioxymethylen-isochinolin. Feine, farblose Kristalle, Schmp. 146° (aus Alkohol). Pikrat Schmp. 227° (Zers.). Das Chlorhydrat ist in Wasser leicht löslich.

XLI.

3-Methyl-6,7-dioxymethylen-isochinolin. 3,3 g 1-(β-Amino-α-methoxy-propyl)-3,4-dioxymethylen-benzol (siehe XIXb) wurde im Bombenrohr mit 13,2 g Ameisensäureäthylester im Wasserbad 4 Stdn. auf 100° gehalten. Nach dem Abdestillieren verblieb die Formylverbindung als öliger Rückstand, der in 10 ccm Toluol gelöst und mit 1 ccm $POCl_3$ 2 Stdn. lang gekocht wurde. Das Toluol wurde abgegossen und der am Kolben klebende Rückstand mit verd. HCl aufgekocht. Die Base (0,1 g) schmilzt aus Äther umgelöst, bei 170 bis 171°, farblose Kristalle.

Der Ringschluß der Formylverbindung vollzieht sich um vieles schwieriger als der der Acetylverbindung.

XLII.

N-Cinnamoyl-safrylamin

$CH_2O_2 : C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$.

Zimtsäure wurde mit Thionylchlorid bei Wasserbadtemp. in beinahe quantit. Ausbeute in das Säurechlorid vom Sdp. 162 bis 165°/15 mm übergeführt. Das mit Safrylamin nach *Schotten-Baumann* erhaltene Amid zeigt nach dem Umlösen aus Alkohol den Schmp. 115°.

1-Styryl-3-methyl-6,7-dioxymethylen-3,4-dihydro-isochinolin. 70 g Amid wurden in 350 ccm Toluol mit 70 ccm $POCl_3$ bei 120° gehalten. Schon nach 30 Min. fällt das Chlorhydrat der Dihydrobase kristallisiert aus. Die daraus hergestellte Base wurde aus einem Benzol-Petroläther-Gemisch umgelöst, 43 g farblose, in Methanol leicht lösliche Kristalle vom Schmp. 87°, die sich am Licht nach einiger Zeit blaß rosa färben.

$C_{19}H_{17}O_2N$ (291,3). Ber. C 78,34, H 5,88, N 4,81.

Gef. C 78,65, H 6,08, N 5,00.

Das kristallwasserhältige Chlorhydrat ist intensiv gelb, Schmp. 121° unter Aufschäumen; wasserfrei schmilzt es bei 151°.

1-Styryl-3-methyl-6,7-dioxymethylen-isochinolin. 5 g Dihydrobase mit 1 g Pd 40 Min. auf 220° gibt 3,2 g Dehydrobase, farblose Kristalle, Schmp. 222° (aus Toluol).

$C_{19}H_{15}O_2N$ (289,3). Ber. C 78,88, H 5,23, N 4,84.

Gef. C 79,07, H 5,29, N 5,05.

Das Chlorhydrat ist farblos.

XLIII.

N-ω-Phenyl-propionyl-safrylamin

$$CH_2O_2 : C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5.$$

Durch 3stünd. Schmelzen von molekularen Mengen Hydrozimtsäure und Safrylamin bei 180° und Umlösen des Rückstandes aus 20%igem Alkohol wurde das Amid in guter Ausbeute erhalten. Schmp. 92° (aus Toluol).

1-ω-Phenyl-äthyl-3-methyl-6,7-dioxymethylen-3,4-dihydro-isochinolin. In üblicher Art in 75% Ausbeute. Schöne, farblose Kristalle vom Schmp. 127° (aus abs. Alkohol).

Chlorhydrat, weiße Kristalle, Schmp. 219°, schwer löslich in kaltem Wasser oder Alkohol, in der Wärme in beiden leicht löslich.

Diese Base ließ sich nicht dehydrieren, auch nicht durch Erhitzen mit Pd-Mohr bis 240° im Vak., wobei die Base unverändert bleibt. Bei gesteigerter Temp. tritt Zersetzung ein.

XLIV.

N-Fluorenoyl-safrylamin

$$CH_2O_2 : C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH : (C_6H_4)_2$$

wurde aus Fluorensäurechlorid und Safrylamin hergestellt. Schmp. 204° (aus Alkohol, dann aus Toluol umgelöst).

$C_{24}H_{21}O_3N$ (355,4). Ber. C 81,10, H 5,96, N 3,94.

Gef. C 81,38, H 6,07, N 4,11.

1,9'-Fluorenyl-3-methyl-6,7-dioxymethylen-3,4-dihydro-isochinolin. Das Chlorhydrat bildet weiße Kristalle vom Schmp. 281° (zuerst aus verd. HCl, dann aus Alkohol umgelöst).

$C_{24}H_{19}O_2N \cdot HCl$ (390). Ber. C 73,87, H 5,13, N 3,59, Cl 9,10.
Gef. C 73,84, H 5,15, N 3,54, Cl 8,89.

Die wäßr. und alkohol. Lösungen des Chlorhydrats fluoreszieren blau. Die Lösung des Chlorhydrats färbte sich beim Alkalisieren tiefrot, ja sogar beim bloßen Erhitzen trat durch Hydrolyse Rotfärbung ein, die durch einen Tropfen HCl zum Verschwinden gebracht werden konnte.

Zur Darstellung der Base wurde gepulvertes Chlorhydrat mit Wasser und Äther bei allmählicher Zugabe von Alkali geschüttelt. Der Ätherrückstand gab nach 3maligem Umlösen aus Äther rote, glänzende Kristallblättchen von chinizarinartigem Aussehen. Die Base zersetzt sich bei 160° und bildet das Chlorhydrat vom Schmp. 281° zurück.

Die roten äther. oder alkohol. Lösungen der Base wurden an der Luft, von der Oberfläche beginnend, in einigen Tagen farblos, es bildeten sich quantitativ weiße Kristalle vom Schmp. 181° (Zers.), die Reinigung geschah durch mehrmaliges Umlösen aus Alkohol. Diese Base bildete ein farbloses Chlorhydrat vom Schmp. 246°.

Die Analysen zeigen, daß ein Atom Sauerstoff aufgenommen wurde. Base Schmp. 181°:

$C_{24}H_{19}O_3N$ (369,4). Ber. C 78,03, H 5,18, N 3,79.
Gef. C 78,32, H 5,45, N 3,87.

Chlorhydrat Schmp. 246°:

$C_{24}H_{20}O_3NCl$ (405,9). Ber. C 71,01, H 4,96, N 3,45, Cl 8,73.
Gef. C 70,82, H 5,22, N 3,22, Cl 8,33.

Die Basen ließen sich nicht dehydrieren, da die übliche Dehydrierungstemp. über den Zersetzungstemp. liegt.

XLV.

1-(3'-Pyridyl)-3-methyl-6,7-dioxymethylen-3,4-dihydro-isochinolin. Diese Verbindung wurde, ohne die Zwischenprodukte zu isolieren, auf folgendem Wege hergestellt: 123 g Nicotinsäure wurden mit 250 ccm Thionylchlorid 1 Std. am Wasserbad unter Rückflußkühlung erhitzt. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Thionylchlorids wurde der Rückstand mit Petroläther angerieben und in 1 l Chloroform aufgeschwämmt und mit einer Lösung von 540 g Safrylamin (3 Mole) in 1 l Chloroform versetzt. Die Mischung erwärmte sich bis zum Sieden des Chloroforms. Nach dem Erkalten wurde vom ausgeschiedenen Safrylaminchlorhydrat abfiltriert und die Chloroformlösung mit Säure und Alkali gewaschen und dann mit Chlorkalzium getrocknet. Der Chloroformrückstand wurde mit 1,2 l heißem Toluol aufgenommen und mit 250 ccm $POCl_3$ 1 Std. lang auf 130° Ölbadtemp. gehalten, wobei sich bald das Chlorhydrat der Dihydrobase ölig abschied. Daraus wurde die Dihydrobase nach dem Umlösen aus Alkohol und Benzol in schönen, weißen Kristallen vom Schmp. 138° erhalten. Ausbeute 145 g oder 55% d. Th.

1-(3'-Pyridyl)-3-methyl-6,7-dioxymethylen-isochinolin. Die Dehydrierung erfolgte sehr träge, es war notwendig, die Dihydrobase mit dem gleichen Gewicht Pd-Mohr auf 210 bis 220° etwa 2 Stdn. lang zu erwärmen.

Die Dehydrobase schmilzt, aus Alkohol oder Benzol umgelöst, bei 193° und bildet weiße, glitzernde Kristalle.

$C_{16}H_{12}O_2N_2$ (264,3). Ber. C 72,71, H 4,58, N 10,60.
Gef. C 72,69, H 4,63, N 10,57.

Zusammenfassung I und II.

Beschrieben wird Herstellung und pharmakologische Wirkung von 46 Isochinolinderivaten.

Die spasmolytische Wirkung und die Giftigkeit der einzelnen Stoffe schwankt in weiten Grenzen.

Die Prüfung auf Wirksamkeit erfolgte stets am Darm eines eben getöteten Kaninchens.

Die im Papaverin vorhandene alkoxylierte 1-Benzylgruppe ist nicht zur Papaverinwirkung erforderlich. Isochinoline mit nicht substituierter Benzylgruppe oder einem substituierten oder nichtsubstituierten Phenylrest können stark spasmolytisch wirksam sein.

Eine Gesetzmäßigkeit zwischen der Variation der Alkoxylgruppen und der Wirksamkeit ist nicht feststellbar. Äthoxylgruppen wirken oft vorteilhafter als Methoxylgruppen. Zwei Methoxylgruppen können oft mit günstiger Wirkung durch die Dioxymethylengruppe ersetzt werden.

Aliphatische Substitution in 1-Stellung wirkt sich ungünstig aus.

Eine in 3-Stellung befindliche Methylgruppe ist im allgemeinen günstig.

Der in 1-Stellung befindliche β-Pyridylrest steigert die spasmolytische Wirkung bedeutend, größere Reste, wie der Fluorenylrest, vermindern sie.

Bei den Py-tetrahydrierten Isochinolinen, auch schon bei den 3,4-Dihydro-isochinolinen, kehrt sich die Papaverinwirkung ins Gegenteil um, sie sind strychninartig wirkende Krampfgifte; nach der Alkylierung des sekundären Stickstoffs stellt sich bei den tertiären Basen wiederum die Papaverinwirkung ein.

Eine Anzahl von Präparaten sind auch klinisch geprüft worden. Hierbei hat sich keine Parallelität zwischen der im Tierversuch festgestellten spasmolytischen Wirkung und der klinischen Brauchbarkeit ergeben, manche Stoffe haben bei eingehender Prüfung Nebenwirkungen gezeigt, die sie von einer praktischen Anwendung ausschließen.

Zur Kenntnis des Jodbromids I.
Geschmolzenes Jodbromid als ionisierendes Lösungsmittel.

Von

V. Gutmann.

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule in Wien[1].

Mit 7 Abbildungen.

(Eingelangt am 10. Okt. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 26. Okt. 1950.)

I. Allgemeines.

Neben dem Wasser sind zahlreiche andere ionisierende Lösungsmittel bekannt, in denen Umsetzungen zwischen Ionen der in ihnen gelösten Stoffe erfolgen können. Die formale Analogie dieser Reaktionen mit in Wasser erfolgenden Ionenreaktionen läßt auch diese als Neutralisations- bzw. Solvolysereaktionen unter Beteiligung des Lösungsmittels auffassen. Das Lösungsmittel ist insofern daran beteiligt, als durch die Bildung der nur wenig dissoziierten Lösungsmittelmoleküle bei Neutralisationsreaktionen eine Ionenverminderung, bei Solvolysereaktionen hingegen durch die Bildung stärker ionisierter Stoffe allgemein eine Ionenvermehrung in der Lösung erfolgt.

Die Untersuchungen von *Jander* und *Bandlow*[2] erbrachten den Nachweis, daß auch geschmolzenes Jod ein ionisierendes Lösungsmittel ist, in dem Jodchlorid und Jodbromid als Säuren, Metalljodide, die zur Trijodidbildung befähigt sind, hingegen als Basen fungieren. Die Eigendissoziation wird durch die folgende Gleichung wiedergegeben:

$$2\,J_2 \rightleftharpoons J^+ + J_3^-.$$

[1] Der Großteil der experimentellen Arbeit wurde in der Anorganischen Abteilung des University Chemical Laboratory, Cambridge (England), ausgeführt, dessen Vorstand, Herrn Prof. *H. J. Emeléus*, F. R. S., ich meinen verbindlichsten Dank für die Förderung der Arbeit zum Ausdruck bringe. Dem British Council danke ich für die Verleihung eines Forschungsstipendiums.

[2] *G. Jander* und *K. H. Bandlow*, Z. physik. Chem., Abt. A **191**, 321 (1943)

Vor kurzem konnte gezeigt werden, daß Ionenreaktionen in Bromtrifluorid[3] und Jodpentafluorid[4] möglich sind, die zur Herstellung komplexer Fluoride präparativ gut verwertbar sind. Die Arbeiten wurden auf das Jodmonochlorid ausgedehnt und die für nichtwäßrige ionisierende Lösungsmittel charakteristischen Eigenschaften auch in diesem Solvens nachgewiesen[5].

Jodbromid steht in seinen physikalischen Eigenschaften deutlich zwischen Jod und Jodmonochlorid, wie Tabelle 1 zeigt, und es war daher von Interesse, einige Untersuchungen in diesem Lösungsmittel anzustellen.

Tabelle 1. Gegenüberstellung einiger physikalischer Daten von Jod, Jodbromid und Jodmonochlorid.

	Jod	Jodbromid	Jodmonochlorid
Schmp.	113—114°	41°	27,2°
Sdp.	183—185°	119°	100—102°
Elektrisches Leitvermögen in reziproken Ohm	10^5 (140°)	$3 \cdot 10^{-4}$ (55°)	$4{,}6 \cdot 10^{-3}$ (45°)
Spez. Gewicht	3,92 (133°)	3,76 (42°)	3,13 (45°)

II. Darstellung, Reinigung und Eigenleitfähigkeit von geschmolzenem Jodbromid.

Jodbromid entsteht durch direkte Vereinigung der beiden Halogene[6]. Eine gewogene Menge feingepulverten Jods wird in einem Rundkolben unter Kühlung anteilweise mit der äquivalenten Menge trockenen Broms versetzt und im Stickstoffstrom einige Stunden auf etwa 45° erwärmt. Zur weiteren Reinigung läßt man die Schmelze unter Ausschluß von Feuchtigkeit langsam erkalten und gießt nach Kristallisation des größeren Anteils die noch vorhandene Schmelze ab. Man schmilzt abermals und wiederholt diesen Prozeß bis zum Konstantwerden der spezifischen Leitfähigkeit, die ein gutes Reinheitskriterium darstellt. Die Aufbewahrung erfolgt am besten in unter trockenem Stickstoff abgeschmolzenen Gefäßen. Gummistopfen müssen unter allen Umständen vermieden werden, da diese von Jodbromid rasch angegriffen werden und die Zersetzungsprodukte die Leitfähigkeit beachtlich erhöhen. Die Handhabung erfolgt am besten in geschlossenen Systemen, da Jodbromid die Augen und Schleimhäute recht heftig angreift. Im folgenden werden einige physikalische Eigenschaften von Jodbromid zusammengestellt.

---

[3] *V. Gutmann*, Z. angew. Chem. **62**, 312 (1950), dort auch weitere Literaturangaben.

[4] *H. J. Emeléus* und *A. G. Sharpe*, J. chem. Soc. London **1949**, 2206. — *A. A. Woolf*, ebenda, **1950**, 3678.

[5] *V. Gutmann*, Research **3**, 337 (1950); Z. anorg. allg. Chem., im Druck; Mh. Chem. **81**, 1157 (1950).

[6] *W. Bornemann*, Liebigs Ann. Chem. **189**, 202 (1877).

Tabelle 2. Physikalische Eigenschaften von Jodbromid[7].

Mol.-Gew.	206,848
Schmp.	40—41°
Sdp.	119°
Dichte bei 0°	4,4157
Dichte bei 50°	3,7343[8]
Bildungswärme:	
$J_{fest} + Br_{fl} = JBr_{fest} + 2500$ cal/Mol	
Elektrische Leitfähigkeit bei 16,3°:	$6{,}51 \cdot 10^{-6}$ [9]
„ „ „ 40°:	$3{,}078 \cdot 10^{-4}$ [9]
Gleichgewichtskonstante:	
$J_2 + Br_2 \rightleftarrows 2\ JBr$	$k = 9{,}31 \cdot 10^{-2}$ bei 1222° [10]

Die Eigenleitfähigkeit wurde unlängst von *Fialkow* und *Goldman*[11] zu $6{,}4 \cdot 10^{-4}$ $Ohm^{-1}\,cm^{-1}$ bei 45° und $10{,}4 \cdot 10^{-4}$ $Ohm^{-1}\,cm^{-1}$ bei 55° bestimmt. Eine Überprüfung der Eigenleitfähigkeit von hochgereinigtem Jodbromid erbrachte geringere Werte, und zwar 3,96 bis $4{,}20 \cdot 10^{-4}$ $Ohm^{-1}\,cm^{-1}$ bei 55°. Geringfügige Verunreinigungen, die nur durch wiederholte Reinigung (siehe oben) entfernt werden konnten, verursachten schwankende Werte zwischen $5 \cdot 10^{-4}$ und $9{,}8 \cdot 10^{-4}$ $Ohm^{-1}\,cm^{-1}$. Auch Spuren von Feuchtigkeit ergaben beträchtlich höhere Leitfähigkeitswerte. Die spezifische Leitfähigkeit zeigt ein Maximum bei 65°, das dadurch erklärt werden kann, daß mit zunehmender Temperatur teilweise Zersetzung eintritt.

In Lösung von Schwefeldioxyd, Arsentrichlorid und Sulfurylchlorid wurde elektrolytische Dissoziation unter Bildung positiver Jodionen und negativer Bromionen angenommen[12]:

$$JBr \rightleftarrows J^+ + Br^-.$$

Die Eigenleitfähigkeit geschmolzenen Jodbromids wird wahrscheinlich auf ein ähnliches Gleichgewicht zurückzuführen sein. In Analogie zu anderen nichtwäßrigen Systemen und aus Gründen, die noch besprochen werden, scheint bei der Eigendissoziation jedoch das Anion solvatisiert in Lösung vorzuliegen:

$$2\ JBr \rightleftarrows J^+ + JBr_2^-.$$

Bei der Elektrolyse an Silberelektroden entsteht anodisch Brom, während

[7] Die Daten sind, soweit nicht anders angegeben, *Gmelins* Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Aufl., 1933, entnommen.

[8] *P. C. E. Meerum-Terwogt*, Z. anorg. allg. Chem. **47**, 203 (1905).

[9] *L. Bruner* und *E. Bekier*, Z. Elektrochem. **18**, 369 (1912).

[10] *M. Bodenstein* und *A. Schmidt*, Z. physik. Chem. **123**, 30 (1926).

[11] *J. A. Fialkow* und *N. I. Goldman*, Zhur. Obshchei Khim. **11**, 910 (1941).

[12] *W. A. Plotnikov* und *W. E. Rokotjan*, Z. physik. Chem. **84**, 367 (1913). — *P. Walden*, Z. physik. Chem. **43**, 417 (1903).

an der Kathode primär Jod abgeschieden wird. Da Silberelektroden angegriffen werden, entsteht als Endprodukt an beiden Elektroden Silberbromid, doch konnten 84% Silberbromid und 16% Silberjodid als Anodenprodukte nachgewiesen werden[13]. Bei der Elektrolyse einer Lösung von Jodbromid in Nitrobenzol werden sowohl Jod als auch Brom an der Anode abgeschieden[14], was auf Entladung des JBr_2^--Ions und somit auch auf das oben angenommene Dissoziationsschema hindeutet. Die Lösungen zeigen keine Zersetzungsspannung[15].

III. Löslichkeit und Leitvermögen einiger Lösungen.

Über die Löslichkeit anorganischer Verbindungen in Jodbromid ist fast nichts bekannt. Die Schwierigkeit der visuellen Beurteilung des Verhaltens verschiedener Stoffe bei der tiefen Eigenfarbe des Lösungs-

Tabelle 3. Leitvermögen der Lösungen von Cäsiumbromid in Jodbromid bei 55°.

Konzentration	Spez. Leitfähigkeit (Ohm^{-1} cm^{-1})	Verdünnung (ccm/Mol)	Äquivalent-Leitfähigkeit
0	$7{,}23 \cdot 10^{-4}$	—	—
0,0165	$1{,}77 \cdot 10^{-3}$	60500	107
0,0358	$2{,}78 \cdot 10^{-3}$	27900	77,9
0,0559	$3{,}81 \cdot 10^{-3}$	17900	68,1
0,0672	$4{,}38 \cdot 10^{-3}$	14900	65,2
0,0853	$5{,}33 \cdot 10^{-3}$	11700	62,4
0,118	$7{,}02 \cdot 10^{-3}$	8500	58,8
0,207	$1{,}17 \cdot 10^{-2}$	4800	56,1
0,316	$1{,}69 \cdot 10^{-2}$	3200	54,0
0,364	$2{,}02 \cdot 10^{-2}$	2700	54,2
0,495	$2{,}53 \cdot 10^{-2}$	2000	50,7
0,663	$3{,}17 \cdot 10^{-2}$	1500	48,5
0,868	$3{,}76 \cdot 10^{-2}$	1150	43,4
1,081	$4{,}28 \cdot 10^{-2}$	925	39,7
1,379	$4{,}54 \cdot 10^{-2}$	725	33,0

mittels macht entweder quantitative Löslichkeitsbestimmungen oder Leitfähigkeitsmessungen erforderlich. Vorläufige Beobachtungen erbrachten folgende Ergebnisse:

Gut leitende Lösungen geben: KBr, KJ, NH_4Br, RbBr, CsBr, PBr_3, PBr_5.

[13] *P. Walden*, Elektrochemie nichtwäßriger Lösungen, im Handbuch der angewandten physikalischen Chemie, herausgegeben von *G. Bredig*, Bd. XIII. — *L. Bruner, E. Bekier*, Z. physik. Chem. **84**, 582 (1913).

[14] *L. Bruner* und *A. Galecki*, Z. physik. Chem. **84**, 534 (1913).

[15] *W. Finkelstein*, Z. physik. Chem. **115**, 306 (1925).

Mäßige Leiter sind die Lösungen von: $MoBr_2$, WBr_2, $SbBr_3$, $ZnBr_2$, $BaBr_2$, $SrBr_2$ und $AlBr_3$.

Tabelle 4. Leitvermögen der Lösungen von Rubidiumbromid in Jodbromid bei 55°.

Konzentration	Spez. Leitfähigkeit (Ohm^{-1} cm^{-1})	Verdünnung (ccm/Mol)	Äquivalent-Leitfähigkeit
0	$7{,}30 \cdot 10^{-4}$	—	—
0,0174	$2{,}03 \cdot 10^{-3}$	57300	116,3
0,0274	$2{,}60 \cdot 10^{-3}$	36500	94,9
0,0519	$3{,}77 \cdot 10^{-3}$	19300	72,4
0,0705	$4{,}55 \cdot 10^{-3}$	14200	64,4
0,0895	$5{,}40 \cdot 10^{-3}$	11200	60,4
0,1235	$7{,}37 \cdot 10^{-3}$	8100	59,8
0,176	$1{,}01 \cdot 10^{-2}$	5700	57,1
0,207	$1{,}12 \cdot 10^{-2}$	4800	53,8
0,356	$1{,}52 \cdot 10^{-2}$	2800	42,5
0,447	$1{,}77 \cdot 10^{-2}$	2230	39,4
0,564	$2{,}13 \cdot 10^{-2}$	1770	37,4
0,763	$2{,}62 \cdot 10^{-2}$	1300	34,1
0,917	$3{,}10 \cdot 10^{-2}$	1090	33,7
1,060	$3{,}42 \cdot 10^{-2}$	940	33,0
1,366	$4{,}11 \cdot 10^{-2}$	730	30,0
1,686	$4{,}43 \cdot 10^{-2}$	590	26,2

Schlechte Leiter sind die Lösungen von: LiBr, NaBr und $SnBr_4$. Nichtleiter: $NbBr_5$, $TaBr_5$, JCl und $SOCl_2$.

Tabelle 5. Leitvermögen der Lösungen von Ammoniumbromid in Jodbromid bei 55°.

Konzentration	Spez. Leitfähigkeit (Ohm^{-1} cm^{-1})	Verdünnung (ccm/Mol)	Äquivalent-Leitfähigkeit
0	$4{,}98 \cdot 10^{-4}$	—	—
0,0150	$1{,}76 \cdot 10^{-3}$	66500	117,0
0,0270	$2{,}59 \cdot 10^{-3}$	37000	95,7
0,0425	$3{,}02 \cdot 10^{-3}$	23500	71,0
0,0910	$5{,}54 \cdot 10^{-3}$	11000	60,9
0,136	$8{,}02 \cdot 10^{-3}$	7350	59,0
0,239	$1{,}32 \cdot 10^{-2}$	4180	54,9
0,315	$1{,}65 \cdot 10^{-2}$	3170	52,2
0,440	$2{,}29 \cdot 10^{-2}$	2270	51,8
0,839	$3{,}81 \cdot 10^{-2}$	1190	45,4
1,140	$4{,}48 \cdot 10^{-2}$	880	39,5
1,422	$4{,}68 \cdot 10^{-2}$	705	33,0
1,761	$4{,}92 \cdot 10^{-2}$	570	28,6

Verschiedene Metalle reagieren mit Jodbromid unter Bildung von Bromiden. Diese Reaktionen werden in einer kommenden Mitteilung eingehender behandelt werden.

Tabelle 6. Leitvermögen der Lösungen von Kaliumbromid in Jodbromid bei 55°.

Konzentration	Spez. Leitfähigkeit ($Ohm^{-1}\ cm^{-1}$)	Verdünnung (ccm/Mol)	Äquivalent-Leitfähigkeit
0	$4{,}61 \cdot 10^{-4}$	—	—
0,0223	$2{,}44 \cdot 10^{-3}$	45000	110
0,0562	$4{,}12 \cdot 10^{-3}$	17800	73,2
0,0948	$5{,}61 \cdot 10^{-3}$	10600	59,3
0,122	$6{,}80 \cdot 10^{-3}$	8200	55,8
0,180	$9{,}11 \cdot 10^{-3}$	5560	50,7
0,267	$1{,}31 \cdot 10^{-2}$	3750	49,1
0,386	$1{,}86 \cdot 10^{-2}$	2600	48,3
0,455	$2{,}15 \cdot 10^{-2}$	2200	46,3
0,700	$3{,}22 \cdot 10^{-2}$	1430	46,0
1,109	$4{,}01 \cdot 10^{-2}$	900	44,4

Da das Verhalten verschiedener Bromide in Jodbromid von Interesse ist, wurde die Leitfähigkeit der Lösungen einiger Bromide in Abhängigkeit von der Konzentration ermittelt. Als Leitfähigkeitsgefäß diente ein mit Glasschliffen versehenes und mit Platinelektroden ausgestattetes kleines

Tabelle 7. Leitvermögen der Lösungen von Natriumbromid in Jodbromid bei 55°.

Konzentration	Spez. Leitfähigkeit ($Ohm^{-1}\ cm^{-1}$)	Verdünnung (ccm/Mol)	Äquivalent-Leitfähigkeit
—	$6{,}05 \cdot 10^{-4}$	—	—
0,016	$1{,}14 \cdot 10^{-3}$	62300	71,2
0,126	$2{,}03 \cdot 10^{-3}$	7900	15,8
0,230	$2{,}45 \cdot 10^{-3}$	4350	10,7
0,358	$2{,}94 \cdot 10^{-3}$	2790	8,2
0,717	$4{,}29 \cdot 10^{-3}$	1400	6,0
1,008	$5{,}40 \cdot 10^{-3}$	986	5,3
1,560	$6{,}78 \cdot 10^{-3}$	640	4,4

Glasgefäß, in dem reinstes Jodbromid bei 55° C der Leitfähigkeitsmessung unterworfen wurde. Gewogene Anteile des Bromids wurden hinzugefügt und nach wiederholtem Umschwenken die Leitfähigkeit der Lösung bestimmt. Bei Zutritt nur geringer Mengen Feuchtigkeit oder bei Verwendung eines Gummistopfens wurden erhebliche Abweichungen beobachtet.

Lösungen der Bromide des Kaliums, Ammoniums, Rubidiums und Cäsiums erhöhen also in 1-molarer Lösung die Leitfähigkeit des reinen Solvens um etwa 2 Zehnerpotenzen. Sie liegen also ionisiert vor. Es bilden sich die Dibromjodide (Dibromhypojodite) $KJBr_2$, NH_4JBr_2, $RbJBr_2$ und $CsJBr_2$, die auch in reinem Zustand bekannt sind[16, 17]. Demgegenüber ist das entsprechende Natriumsalz in freiem Zustande nicht bekannt[17]. Wie Tab. 7 zeigt, erhöhen Lösungen von Natriumbromid in Jodbromid wohl dessen Leitvermögen, aber in weitaus geringerem Maße als die der Bromide der schwereren Alkalien (Abb. 1). Die Bildung des Dibromhypojodits erfolgt auch in der Lösung nur in sehr bescheidenem Maße. Aus den Daten für die schwereren Alkalibromide lassen sich unterste Grenzwerte für die Grenzleitfähigkeit zu etwa 180 angeben, doch ist anzunehmen, daß bei Messungen bei entsprechend größeren Verdünnungen die Äquivalentleitfähigkeit mit zunehmender Verdünnung noch zunehmen wird.

Im folgenden werden Leitfähigkeitsmessungen an Lösungen einiger Metallbromide mitgeteilt (Abb. 2).

Tabelle 8. Leitvermögen der Lösungen von Bariumbromid und Zinkbromid in Jodbromid bei 55°.

$BaBr_2$		$ZnBr_2$	
Konzentration	$\varkappa$ (Ohm^{-1} cm^{-1})	Konzentration	$\varkappa$ (Ohm^{-1} cm^{-1})
0	$4{,}00 \cdot 10^{-4}$	0	$4{,}20 \cdot 10^{-4}$
0,0164	$5{,}07 \cdot 10^{-4}$	0,0493	$6{,}28 \cdot 10^{-4}$
0,0307	$5{,}64 \cdot 10^{-4}$	0,106	$7{,}19 \cdot 10^{-4}$
0,0549	$6{,}28 \cdot 10^{-4}$	0,235	$7{,}93 \cdot 10^{-4}$
0,082	$6{,}66 \cdot 10^{-4}$	0,318	$8{,}82 \cdot 10^{-4}$
0,148	$7{,}63 \cdot 10^{-4}$	0,447	$10{,}10 \cdot 10^{-4}$
0,221	$8{,}32 \cdot 10^{-4}$	0,564	$10{,}86 \cdot 10^{-4}$
0,289	$8{,}97 \cdot 10^{-4}$	0,697	$11{,}15 \cdot 10^{-4}$
0,391	$9{,}21 \cdot 10^{-4}$	1,040	$13{,}20 \cdot 10^{-4}$
0,522	$9{,}65 \cdot 10^{-4}$	1,650	$15{,}00 \cdot 10^{-4}$
0,700	$10{,}30 \cdot 10^{-4}$	3,331	$15{,}61 \cdot 10^{-4}$
0,893	$10{,}71 \cdot 10^{-4}$		
1,401	$10{,}85 \cdot 10^{-4}$		

Molybdändibromid wurde durch Bromierung des Metalls bei 620° gewonnen[18]. Die Darstellung von Wolframdibromid erfolgte nach dem von *Emeléus* und *Gutmann* angegebenen Verfahren[19].

[16] *H. L. Wells* und *S. L. Penfield*, Z. anorg. allg. Chem. **1**, 85 (1892). — *H. L. Wells*, *H. L. Wheeler* und *S. L. Penfield*, ebenda **1**, 442 (1892).
[17] *H. W. Cremer* und *D. R. Duncan*, J. chem. Soc. London **1931**, 1857.
[18] *K. Lindner* und *H. Helwig*, Z. anorg. allg. Chem. **142**, 180 (1925).
[19] *H. J. Emeléus* und *V. Gutmann*, J. chem. Soc. London **1950**, 2115.

Tabelle 9. Leitvermögen der Lösungen von Molybdändibromid, Wolframdibromid und Antimontribromid in Jodbromid bei 55°.

$MoBr_2$		WBr_2		$SbBr_3$	
Konzentration	$\varkappa$ (Ohm^{-1} cm^{-1})	Konzentration	$\varkappa$ (Ohm^{-1} cm^{-1})	Konzentration	$\varkappa$ (Ohm^{-1} cm^{-1})
0	$3{,}96 \cdot 10^{-4}$	0	$4{,}01 \cdot 10^{-4}$	0	$4{,}12 \cdot 10^{-4}$
0,0148	$4{,}71 \cdot 10^{-4}$	0,0206	$4{,}64 \cdot 10^{-4}$	0,0242	$5{,}36 \cdot 10^{-4}$
0,0266	$5{,}48 \cdot 10^{-4}$	0,0428	$5{,}52 \cdot 10^{-4}$	0,0466	$6{,}76 \cdot 10^{-4}$
0,0413	$6{,}32 \cdot 10^{-4}$	0,0696	$6{,}35 \cdot 10^{-4}$	0,0781	$8{,}06 \cdot 10^{-4}$
0,0718	$7{,}30 \cdot 10^{-4}$	0,0940	$7{,}12 \cdot 10^{-4}$	0,1322	$8{,}95 \cdot 10^{-4}$
0,126	$8{,}97 \cdot 10^{-4}$	0,203	$1{,}05 \cdot 10^{-3}$	0,182	$9{,}51 \cdot 10^{-4}$
0,172	$1{,}05 \cdot 10^{-3}$	0,316	$1{,}29 \cdot 10^{-3}$	0,280	$1{,}07 \cdot 10^{-3}$
0,246	$1{,}25 \cdot 10^{-3}$	0,425	$1{,}49 \cdot 10^{-3}$	0,395	$1{,}15 \cdot 10^{-3}$
0,320	$1{,}42 \cdot 10^{-3}$	0,610	$1{,}68 \cdot 10^{-3}$	0,659	$1{,}34 \cdot 10^{-3}$
0,463	$1{,}77 \cdot 10^{-3}$	0,720	$2{,}01 \cdot 10^{-3}$	0,798	$1{,}49 \cdot 10^{-3}$
0,643	$2{,}11 \cdot 10^{-3}$	0,905	$2{,}20 \cdot 10^{-3}$	1,128	$1{,}73 \cdot 10^{-3}$
0,866	$2{,}57 \cdot 10^{-3}$			1,760	$1{,}93 \cdot 10^{-3}$

Die Leitfähigkeiten der Lösungen von Phosphortribromid und Phosphorpentabromid wurden von *Fialkow* und *Kuzmenko*[20] untersucht. Diese konnten zeigen, daß Phosphortribromid zum Pentabromid oxydiert

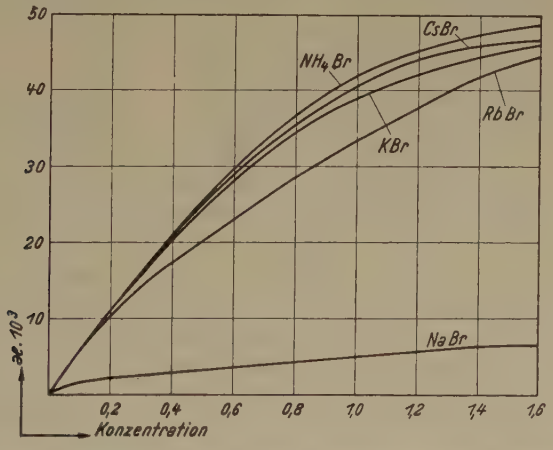


Abb. 1. Spezifisches Leitvermögen der Lösungen der Alkalibromide in Jodbromid bei 55° C.

wird, das mit dem Lösungsmittel eine Anlagerungsverbindung der Zusammensetzung $PBr_5 \cdot JBr$ bildet. Die gute Leitfähigkeit der Lösung dieser Verbindung in Jodbromid wurde auf Dissoziation in PBr_4^+-

[20] *J. A. Fialkow* und *A. A. Kuzmenko*, Zhûn. Obshchei. Khim. **19**, 1645 (1949).

und Br^--Ionen zurückgeführt, was um so verständlicher erscheint, als der Kristall von festem Phosphorpentabromid aus PBr_4^+- und Br^--Einheiten besteht[21]. Demgegenüber reagiert Antimontribromid nicht mit Jodbromid. Es ist löslich, die Lösung ist ein mäßiger Leiter und nach dem Entfernen des Lösungsmittels kann entsprechend der Nichtexistenz eines Antimonpentabromids[21a] kein 5wertiges Antimon im Rückstand nachgewiesen werden. Aluminiumbromid hingegen reagiert wahrscheinlich mit Jodbromid unter Bildung der Verbindung $AlBr_3 \cdot JBr$[11]. Nur gering-

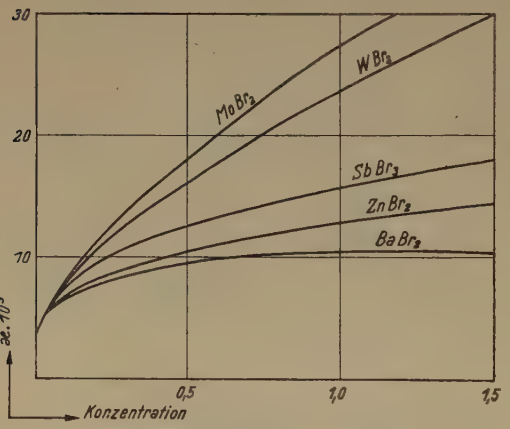


Abb. 2. Spezifisches Leitvermögen der Lösungen von Molybdändibromid, Wolframdibromid, Antimontribromid, Zinkbromid und Bariumbromid in Jodbromid bei 55° C.

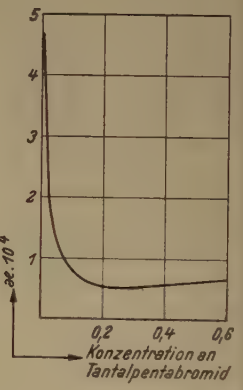


Abb. 3. Spezifisches Leitvermögen der Lösungen von Tantalpentabromid in Jodbromid bei 55° C.

fügige Leitfähigkeitsänderungen werden durch Auflösen von Zinntetrabromid in Jodbromid verursacht. Tantalpentabromid erniedrigt die Leitfähigkeit um etwa eine Zehnerpotenz, welche ein Minimum bei einer Konzentration von 0,2 Molen/Liter durchläuft, um bei wachsender Konzentration sehr schwach regelmäßig anzusteigen (Tab. 10, Abb. 3). Es wird anzunehmen sein, daß Tantalpentabromid mit dem Lösungsmittel eine praktisch undissoziierte Verbindung bildet.

Die Darstellung des Tantalpentabromids erfolgte durch direkte Vereinigung der Elemente[22] unter peinlichstem Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit. Sorgfältig gereinigter Stickstoff wurde durch trockenes Brom hindurchgeleitet und in einer Verbrennungsröhre über erhitztes Tantalpulver geleitet. Das entstehende hellgelbe Pentabromid sublimierte zu den kalten Teilen des Reaktionsrohres und wurde durch abermalige Sublimation im Stickstoffstrom gereinigt.

[21] *H. M. Powell* und *D. Clark*, Nature (London) **145**, 971 (1940).
[21a] *W. Biltz* und *K. Jeep*, Z. anorg. allg. Chem. **162**, 32 (1927).
[22] *K. M. Alexander* und *F. Fairbrother*, J. chem. Soc. London **1949**, S 223.

Tabelle 10. Leitvermögen der Lösungen von Tantalpentabromid in Jodbromid bei 55°.

Konzentration	Verdünnung	$\varkappa$ (Ohm^{-1} cm^{-1})
0	—	$4{,}75 \cdot 10^{-4}$
0,0118	85000	$3{,}05 \cdot 10^{-4}$
0,0246	40800	$1{,}68 \cdot 10^{-4}$
0,0600	16700	$1{,}12 \cdot 10^{-4}$
0,104	9600	$7{,}80 \cdot 10^{-5}$
0,133	6520	$6{,}56 \cdot 10^{-5}$
0,168	5960	$5{,}80 \cdot 10^{-5}$
0,196	5110	$5{,}50 \cdot 10^{-5}$
0,229	4380	$5{,}61 \cdot 10^{-5}$
0,262	3810	$5{,}67 \cdot 10^{-5}$
0,391	2560	$5{,}78 \cdot 10^{-5}$
0,600	1670	$6{,}10 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 11. Versuch der konduktometrischen Titration einer 0,081 m Lösung von Phosphorpentabromid in Jodbromid mit Cäsiumbromid bei 55°.

Konz. an Cäsiumbromid	Mol. Verhältnis $CsBr : PBr_5$	Spez. Leitfähigkeit (Ohm^{-1} cm^{-1})
0	—	$2{,}48 \cdot 10^{-3}$
0,0098	0,122	$3{,}00 \cdot 10^{-3}$
0,0326	0,404	$3{,}78 \cdot 10^{-3}$
0,0611	0,76	$5{,}08 \cdot 10^{-3}$
0,0952	1,18	$6{,}36 \cdot 10^{-3}$
0,113	1,40	$6{,}71 \cdot 10^{-3}$
0,174	2,15	$1{,}01 \cdot 10^{-2}$
0,193	2,39	$1{,}10 \cdot 10^{-2}$
0,230	2,85	$1{,}26 \cdot 10^{-2}$
0,280	3,47	$1{,}50 \cdot 10^{-2}$

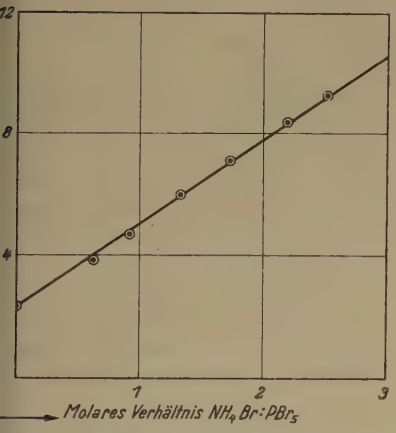


Abb. 4. Versuch der konduktometrischen Titration einer 0,064 m Lösung von Phosphorpentabromid in Jodbromid mit Ammoniumbromid bei 55° C.

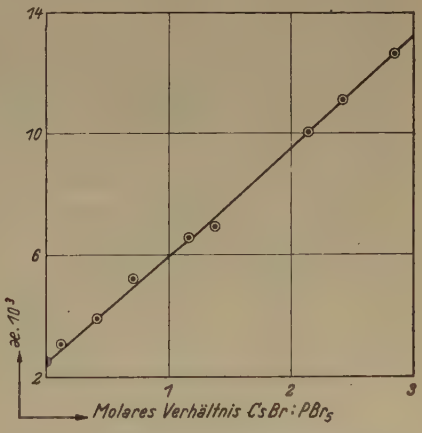


Abb. 5. Versuch der konduktometrischen Titration einer Lösung von Phosphorpentabromid in Jodbromid mit Cäsiumbromid.

IV. Ionenreaktionen in geschmolzenem Jodbromid.

Das bisher dargelegte Verhalten von Lösungen in Jodbromid zeigt gewisse Ähnlichkeiten mit dem von anderen ionisierenden Lösungsmitteln. Vor allem das Verhalten der Alkalibromide in Jodbromid ist ähnlich dem der Alkalifluoride in Bromtrifluorid und der Alkalichloride in Jodmonochlorid. Sie bilden mit dem betreffenden Lösungsmittel Polyhalogenide, die in Lösung als Basen fungieren und zur Neutralisation

mit Säuren befähigt sind. Die Untersuchungen haben aber gelehrt, daß Neutralisationsreaktionen in geschmolzenem Jodbromid wegen der Armut an „Säuren" nur in bescheidenem Umfang möglich sind (Abb. 4).

Die Reaktionen wurden mit Hilfe der Konduktometrie verfolgt. Es zeigte sich, daß, wie aus Abb. 4 ersichtlich ist, die Zugabe von Ammoniumbromid zu einer Lösung von Phosphorpentabromid in Jodbromid keinen Knickpunkt im Leitfähigkeitsdiagramm hervorruft.

Es findet also offenbar keine Reaktion zwischen den beiden gelösten Stoffen statt. Auch bei der konduktometrischen Titration einer Lösung von Phosphorpentabromid mit Cäsiumbromid läßt sich kein deutlicher Knickpunkt feststellen (Tab. 11, Abb. 5).

Die aus Phosphorpentabromid in Lösung von Jodbromid entstehende Verbindung $PBr_5 \cdot JBr$ kann also nicht mit Alkalibromiden zur Reaktion gebracht werden. Es ist hingegen wohl möglich, daß dieser Verbindung basischer Charakter zukommt, doch ließ die weiter unten zu besprechende Armut an Säuren in Jodbromid noch keinen konduktometrischen Nachweis für die schon von den russischen Forschern[20] angenommene Dissoziation zu:

$$PBr_5 \cdot JBr \rightleftarrows PBr_4^+ + JBr_2^-.$$

Diese Resultate sind im Einklang mit Ergebnissen von *Kuzmenko* und *Fialkow*[23], die zeigten, daß bei der Elektrolyse einer Lösung dieser Verbindung Jod zur Anode und Phosphor zur Kathode wandert. Nach den Definitionen der Lösungsmitteltheorie von Säuren und Basen[24] heißt das, daß $PBr_5 \cdot JBr$ nicht als Säure, wohl aber als (wahrscheinlich sehr schwache) Base in Lösung von Jodbromid fungiert.

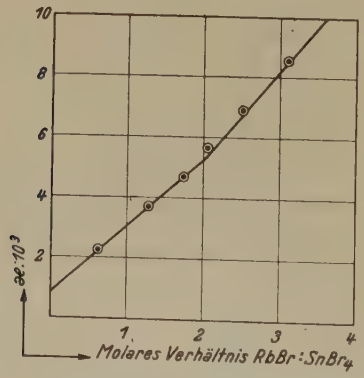


Abb. 6. Konduktometrische Titration einer 0,05 m Lösung von Zinntetrabromid in Jodbromid mit Rubidiumbromid.

Tabelle 12. Konduktometrische Titration einer 0,05 m Lösung von Zinntetrabromid mit Rubidiumbromid bei 55°.

Konz. an Rubidiumbromid	Mol. Verhältnis RbBr:$SnBr_4$	Spez. Leitfähigkeit (Ohm^{-1} cm^{-1})
0	—	$6{,}80 \cdot 10^{-4}$
0,030	0,60	$2{,}30 \cdot 10^{-3}$
0,063	1,23	$3{,}71 \cdot 10^{-3}$
0,083	1,66	$4{,}70 \cdot 10^{-3}$
0,102	2,04	$5{,}70 \cdot 10^{-3}$
0,125	2,50	$6{,}94 \cdot 10^{-3}$
0,154	3,07	$8{,}53 \cdot 10^{-3}$
0,172	3,43	$9{,}78 \cdot 10^{-3}$

[23] *A. A. Kuzmenko* und *J. A. Fialkow*, Zhur. Obshchei. Khim. **19**, 1007 (1949).
[24] *H. P. Cady* und *H. M. Elsey*, J. chem. Educat. **5**, 1425 (1028).

Demgegenüber treten Knickpunkte bei den Leitfähigkeitstitrationen von Zinntetrabromid und Tantalpentabromid auf, doch wirken letztere nur als sehr schwache Säuren und es erscheint unwahrscheinlich, daß sich diese Reaktionen zur Darstellung komplexer Bromide eignen werden.

Da der Knickpunkt nach Zugabe von 2 Molen Rubidiumbromid zu einem Mol Zinntetrabromid erfolgt, ist anzunehmen, daß sich Rubidiumhexabromostannat Rb_2SnBr_6 bildet. Zinn ist eines der wenigen Elemente, dessen komplexe Bromide bekannt sind[25]. Eine derartige Reaktion würde eine neutralisationsanaloge Reaktion zwischen basischem Rubidiumdibromhypojodit und saurem Zinntetrabromid darstellen, gemäß der Gleichung:

$$2\,RbJBr_2 + SnBr_4 \rightleftarrows Rb_2SnBr_6 + 2\,JBr.$$

Die Bromide des Kaliums, Ammoniums und Cäsiums verhalten sich gegenüber Zinntetrabromid ähnlich wie das Rubidiumbromid, während Bariumbromid, dessen Dibromhypojodit nicht bekannt ist, nicht reagiert, sich also nicht als basenanaloge Verbindung verhält. Ähnlich dem Zinntetrabromid verhält sich auch Tantalpentabromid als Säureanaloges in Jodbromid (Abb. 7), doch erfolgt der etwas stärkere Leitfähigkeitsanstieg schon nach dem Überschreiten des molaren Verhältnisses von 1 : 1. Während ersteres sich als zweibasige Säure verhält, wirkt also letzteres als einbasige Säure.

Tabelle 13. Konduktometrische Titration einer 0,07 m Lösung von Tantalpentabromid in Jodbromid mit Cäsiumbromid bei 55°.

Konz. an Cäsiumbromid	Mol. Verhältnis CsBr: $TaBr_5$	Spez. Leitfähigkeit ($Ohm^{-1}\ cm^{-1}$)
0	—	$9{,}87 \cdot 10^{-5}$
0,0162	0,23	$4{,}82 \cdot 10^{-4}$
0,0680	0,94	$2{,}19 \cdot 10^{-3}$
0,114	1,63	$4{,}24 \cdot 10^{-3}$
0,210	3,01	$8{,}55 \cdot 10^{-3}$
0,305	4,35	$1{,}30 \cdot 10^{-2}$

Die Reaktion ist aber keine augenblicklich erfolgende Ionenreaktion und die in Tabelle 13 angegebenen Leitfähigkeits-

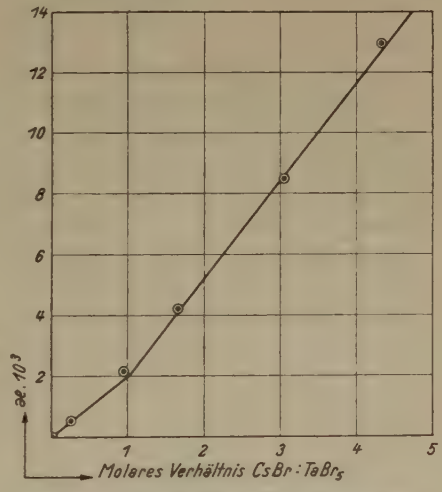


Abb. 7. Konduktometrische Titration einer 0,07 m Lösung von Tantalpentabromid in Jodbromid mit Cäsiumbromid bei 55° C.

[25] *K. Seubert*, Ber. dtsch. chem. Ges. **20**, 794 (1887). — *G. I. Costeanu*, ebenda **60**, 1312 (1927). — *G. Markstein* und *H. Nowotny*, Z. Kristallogr. **100**, 265 (1938).

werte sind Endwerte, wie sie etwa 15 Min. nach Zugabe der jeweiligen Anteile an Cäsiumbromid gemessen wurden. Es ist anzunehmen, daß ein in langsamer Reaktion entstehendes und in der Lösung relativ stark dissoziiertes Cäsiumhexabromotantalat gebildet wird. Ein ähnliches Verhalten dürfte bei Niobpentabromid zu erwarten sein. Antimontribromid, Molybdändibromid und Phosphorpentabromid konnten jedoch nicht mit basischen Dibromhypojoditen zur Reaktion gebracht werden. Die Armut an Säuren in Jodbromid ist nicht erstaunlich. Es ist ja bekannt, daß im Allgemeinen die Stabilität komplexer Halogenide vom Fluor zum Jod stark abnimmt. Dementsprechend gibt es zahlreiche komplexe Säuren oder Ansolvosäuren in Bromtrifluorid (Fluoride), weniger in Jodmonochlorid (Chloride) und fast überhaupt keine in Jodbromid (Bromide). Ein interessantes Beispiel für das unterschiedliche Verhalten der Halogenide in den betreffenden Lösungsmitteln stellen die Halogenide des Phosphors dar. Phosphorpentafluorid ist in Bromtrifluorid eine *typische Ansolvosäure*, die Säure selbst $BrF_2^+PF_6^-$ ist nur in Lösung beständig[26]. Die aus Phosphorpentachlorid und Jodmonochlorid entstehende Verbindung $JPCl_6$ verhält sich in Jodmonochlorid *amphoter*[5] und kann entsprechend der folgenden Gleichungen sowohl als Säure als auch als Base reagieren.

$$JPCl_6 \rightleftarrows J^+ + PCl_6^-,$$

$$JPCl_6 \rightleftarrows PCl_4^+ + JCl_2^-.$$

Hingegen liegen überhaupt keine Anzeichen für ein saures Verhalten von Phosphorpentabromid bzw. der Verbindung $JPBr_6$ in Jodbromid vor. Die durch Neutralisationsreaktionen in Bromtrifluorid entstehenden Hexafluorophosphate sind sehr beständig, Hexachlorophosphate wurden bisher nur in Lösung nachgewiesen und für die Existenz von Hexabromophosphaten wurden überhaupt noch keine Anzeichen vorgefunden.

Als Hinweis für die in nichtwäßrigen ionisierenden Lösungsmitteln zu erwartende Erscheinung der Solvolyse kann die Tatsache gewertet werden, daß es in Vorversuchen nicht gelang, die in Lösung wahrscheinlich entstehenden Hexabromotantalate zu isolieren. Diese sind, ebenso wie Hexabromoniobate noch unbekannt und es wird daher von Interesse sein, weitere präparative Versuche durchzuführen, doch muß mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß dieselben stark solvolysiert vorliegen.

Die erwähnte Armut an Säuren in Jodbromid findet ihre Parallele in geschmolzenem Jod. In dieser Hinsicht ist das Verhalten des Jodbromids dem von geschmolzenem Jod näher, als dem von Jodmonochlorid. Interessanterweise wird die Leitfähigkeit von Jodbromid durch Zusatz

[26] *H. J. Emeléus* und *A. A. Woolf*, J. chem. Soc. London **1950**, 164. — *H. J. Emeléus* und *V. Gutmann*, ebenda **1949**, 2980.

von Jodmonochlorid nur geringfügig erhöht. Da Jodmonochlorid in geschmolzenem Jod als eine stärkere Säure aufzufassen sein wird, als Jodbromid, könnte man ein schwach saures Verhalten des Jodmonochlorids in Jodbromid vermuten, wofür allerdings nach hier nicht näher angeführten konduktometrischen Titrationen keine Anzeichen vorliegen. Umgekehrt erhöht in Jodbromid gelöstes Jod wohl die Leitfähigkeit und es kann angenommen werden, daß Dissoziation in J^-- und J^+-Ionen, vielleicht aber auch J^+- und J_2Br^--Ionen, deren Verbindungen wie CsJ_2Br bekannt sind[16, 17] und aus Jod und Cäsiumbromid in Alkohol dargestellt werden können, eintreten.

Zusammenfassung.

Jodbromid löst zahlreiche Bromide, die in Lösung mehr oder minder dissoziiert vorliegen. Der Nachweis für das Stattfinden von Neutralisationsreaktionen wurde durch konduktometrische Titrationen erbracht. Als Lösungsmittel ist Jodbromid durch seine Armut an Säuren gekennzeichnet, was mit der Instabilität komplexer Bromide in Zusammenhang stehen dürfte.

Ein experimenteller Beitrag zur Tropfenkorrosion.

Von
F. Blaha.

Aus dem I. Physikalischen Institut der Universität Wien.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 14. Okt. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 26. Okt. 1950.)

Wenn ein Tropfen verdünnter Kaliumchloridlösung auf eine frisch abgedrehte Eisenunterlage gebracht wird, findet dort die Korrosion in der eigenartigen Form statt, daß nach einer Periode sporadischen Angriffes auf die ganze benetzte Unterlage die Korrosion im Inneren des Tropfens fortschreitet, während die Randgebiete unangegriffen bleiben, wie zuerst von *Evans*[1] festgestellt wurde. Diese Erscheinung sowie die Untersuchungsergebnisse an teilweise eingetauchten Platten gaben Anlaß zu der heute weitgehend anerkannten differentiellen Belüftungstheorie. Danach verursachen verschiedene Sauerstoffkonzentrationen im peripheren und zentralen Teil des Tropfens ein Auftreten *radialer Ströme*, die mit einer Bildung hydratisierter Eisen(III)-oxyd-Filme in der peripheren Zone verknüpft sind.

Der Nachweis solcher Belüftungsströme bei Tropfen auf einer Eisenunterlage erfolgte hauptsächlich durch Ferroxylindikator[2], mittels dessen es unter bestimmten Bedingungen möglich ist, kathodische und anodische Gebiete auf der vom Tropfen benetzten Fläche zu identifizieren. Auch für Aluminiumlegierungen als Unterlage läßt sich ein Indikator verwenden, nämlich Alizarin, das anodische und kathodische Gebiete durch Verfärbung sichtbar macht[3]. Eine für alle Metalle brauchbare Methode ist jedoch bisher nicht bekannt.

Im folgenden seien nun die Ergebnisse eines auf anderer Grundlage beruhenden, bisher für diesen Zweck noch nicht verwendeten Experimen-

[1] *U. R. Evans*, Korros. u. Metallschutz **6**, 74, 173 (1930).
[2] *U. R. Evans*, Metal Ind. London **29**, 481 (1926).
[3] *G. W. Alkimow* und *A. S. Oleschko*, Korros. u. Metallschutz **11**, 126 (1935).

tes beschrieben, das für die Existenz dieser von der differentiellen Belüftungstheorie erklärten Radialströme spricht und daher umgekehrt für ihren Nachweis geeignet ist.

Abb. 1 zeigt die im Prinzip einfache Anordnung. Zwischen die horizontalen Endflächen der beiden Polschuhe eines Magneten wird ein Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit gebracht und von der Seite beleuchtet, so daß der Tropfen von vorne im Dunkelfeld, am besten durch eine Lupe oder mikroskopisch beobachtet werden kann.

Der verwendete Elektromagnet ist so dimensioniert, daß Feldstärken bis etwa 10000 Gauß bei einigen Millimeter Luftspalt erzeugt werden können; die Feldstärke kann kontinuierlich geregelt und ihre Richtung kommutiert werden. Der Eisenkern des Magneten ist mit Längsbohrungen versehen, durch die Wasser konstanter Temperatur von einem Ultrathermostaten gepumpt wird. Dadurch wird eine Erwärmung der Polschuhe und des Tropfens selbst verhindert. Um auch eine etwaige Erwärmung des Tropfens und des ihn umgebenden Gases im Luftspalt infolge der Beleuchtung möglichst zu vermeiden, werden die Wärmestrahlen vor Eintritt in den Beobachtungsraum ausgefiltert. Die ultramikroskopische Beobachtungsweise setzt voraus, daß sich im Tropfen kleine Schwebeteilchen befinden, an denen die Bewegungen im Tropfeninneren wahrgenommen werden können. Solche submikroskopische Partikel sind praktisch immer in einer Flüssigkeit vorhanden, erforderlichenfalls können sie aber auch in Form eines chemisch jeweils nicht reagierenden Pulvers oder ähnlichem eigens zugesetzt werden.

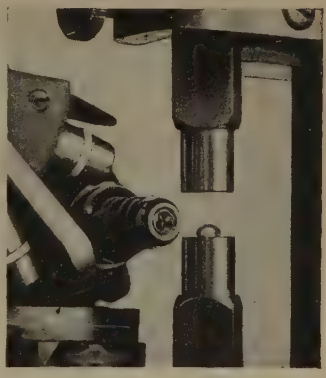


Abb. 1. Die beiden Polschuhe der Elektromagneten (weiter Luftspalt) mit Tropfen auf dem unteren Polschuh. Dahinter Beleuchtungsobjektiv, weiter links Objektive des Stereomikroskops.

Um den Tropfen auch mit verschiedenen Gasen bequem belüften zu können, werden fallweise die beiden Polschuhe von einer zylindrischen Glaszelle, die mit zwei seitlichen Ansätzen für die Zu- und Abführung des Gases versehen ist, umschlossen, so daß unter Zuhilfenahme zweier entsprechend geformter Gummidichtungen eine abgeschlossene Beobachtungskammer entsteht. Die eine der beiden Gummidichtungen trägt außerdem eine Bohrung, durch die ein Tropfer eingeführt ist, mittels dessen die eventuell einer Vorbehandlung unterzogene Flüssigkeit unter Ausschluß unerwünschter Belüftung auf den unteren oder oberen Polschuh in Form eines Tropfens (liegend oder hängend) aufgebracht werden kann (vgl. Abb. 2).

Bringt man nun beispielsweise einen Tropfen von etwa 0,1 ccm einer 1 n KCl-Lösung in das homogene Feldgebiet des Luftspaltes auf den frisch abgedrehten Polschuh (schwedisches Eisen, Verunreinigungen 0,1%) und schaltet das Magnetfeld ein, so beobachtet man, daß sich der Tropfen *dreht*, und zwar sind hier Drehvektor und magnetischer Feldvektor immer gegensinnig gerichtet, das heißt also, wenn man die Feldrichtung kommutiert, kehrt sich mit ihr auch der Drehsinn des Tropfens um. Die Umdrehungsgeschwindigkeit ändert sich im Laufe

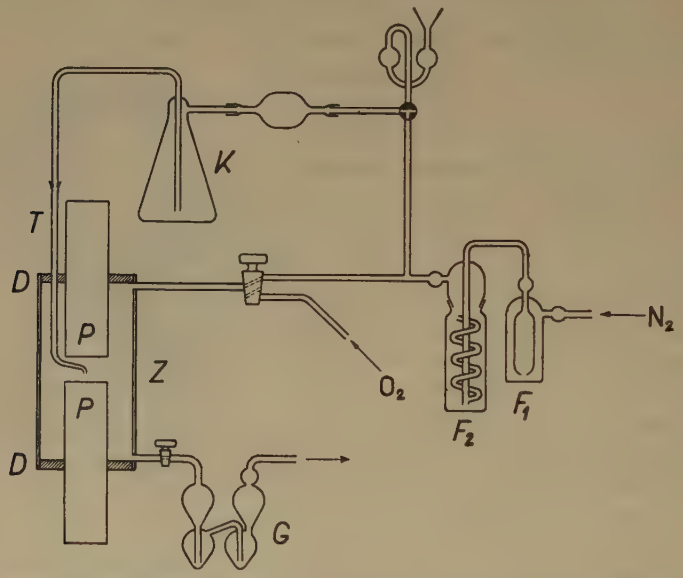


Abb. 2. Schema der Versuchsanordnung. K — Kochflasche, T — Tropfer, F_1, F_2 — Waschflaschen, P — Polschuhe des Magneten, Z — Zelle, D — Dichtungen, G — Abschlußflasche.

des Korrosionsvorganges: Ihren größten Wert erreicht sie meist erst einige Zeit nach dem Aufbringen des Tropfens, um dann allmählich abzuklingen; eine deutliche Drehung ist aber im allgemeinen sogar noch nach einigen Stunden feststellbar, vorausgesetzt, daß der Tropfen während dieser Zeit immer der gewöhnlichen atmosphärischen Belüftung ausgesetzt bleibt und die im Laufe der Reaktion auftretende Trübung noch eine Beobachtung zuläßt.

Die Verhältnisse ändern sich auffallend, wenn man den KCl-Tropfen abwechselnd mit verschiedenen Gasen belüftet. Stickstoff hat eine Verlangsamung, Sauerstoff eine Vergrößerung der Umdrehungsgeschwindigkeit zur Folge, wie aus der als Beispiel gebrachten Abb. 3 ersichtlich ist, die die Abhängigkeit der Umdrehungsgeschwindigkeit von der Zeit wiedergibt, wenn abwechselnd mit Stickstoff (Abszisse dünn) oder Sauerstoff (Abszisse dick ausgezogen) belüftet wurde.

Es sei an dieser Stelle bemerkt, daß die Messung der Umdrehungsgeschwindigkeit bei Horizontalbeobachtung eine gewisse Schwierigkeit darstellt und außerdem die Winkelgeschwindigkeit (praktisch wird die Zeit gestoppt, die ein Teilchen im Tropfeninneren zum Durchlaufen eines Winkels von etwa 60° braucht) nicht für alle konzentrischen Gebiete im Tropfeninneren die gleiche ist. Es erwies sich als zweckmäßig, die Beobachtung etwas schräg von oben durchzuführen, am vorteilhaftesten mit einem Stereomikroskop, so daß die volle Auflagefläche des Tropfens sichtbar ist, wodurch der durchlaufene Winkel leichter festgestellt werden kann. Als „Umdrehungsgeschwindigkeit" wird in dieser Arbeit stets die Winkelgeschwindigkeit bezeichnet, die im Tropfen etwa im halben Abstand des Radius vom Zentrum und in halber Tropfenhöhe herrschte.

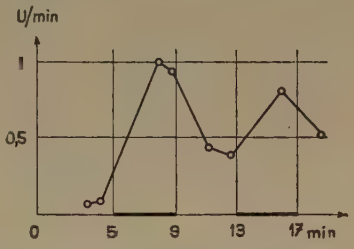


Abb. 3. Abhängigkeit der Umdrehungsgeschwindigkeit des Tropfens infolge abwechselnder Belüftung durch Stickstoff (Abszisse schwach) und Sauerstoff (Abszisse stark ausgezogen).

Die Wirksamkeit der Belüftung mit Sauerstoff wird auch noch durch die Tatsache verdeutlicht, daß die größten Umdrehungsgeschwindigkeiten dann auftreten, wenn die Kammer unter einem Überdruck von reinem Sauerstoff gehalten wird. Doch verläuft in allen diesen Fällen die Flüssigkeitsbewegung noch so langsam, daß durch sie eine erhebliche Störung des Korrosionsvorganges selbst nicht anzunehmen ist.

Im Zuge der Untersuchungen wurde auch geprüft, inwieweit der Feuchtigkeitsgehalt des den Tropfen umgebenden Gases von Belang ist. Hierbei ließ sich z. B. leicht zeigen, daß sich der Tropfen in wasserdampfgesättigter Sauerstoffatmosphäre rascher dreht als in trockenem Stickstoff. Damit erscheint die — heute allerdings kaum noch vertretene — Konvektionstheorie als widerlegt, nach der allein die im Innern des Tropfens infolge der Verdunstung an seiner Oberfläche stattfindende Konvektion für den Ablauf des Korrosionsvorganges verantwortlich zu machen wäre. Gegen sie spricht übrigens auch die Tatsache, daß eine Intensivierung der Beleuchtungsstärke oder ihre Verminderung bis herab zur Beobachtungsschwelle keine quantitative Änderung im Ablauf des Versuches ergibt.

Zur Variation der Versuchsbedingungen wurde die Eisenunterlage unter Verwendung immer gleichen Materiales verschieden vorbehandelt. Auf frisch abgedrehter Unterlage, die nur etwa zwei Minuten der Luft ausgesetzt war, ergab sich, wenn die Flüssigkeit im Stickstoffstrom ausgekocht und in reiner Stickstoffatmosphäre aufgebracht worden war, nur eine *ganz schwache* Drehung. Belüften mit Sauerstoff bewirkte aber eine starke Vergrößerung bis auf den zehnfachen Wert. Hochglanzpolierte Unterlagen zeigten unter den eben beschriebenen Versuchsbedingungen praktisch dasselbe Verhalten. Dagegen verhielten sich

Unterlagen, die durch 24 oder mehr Stunden an der Luft gelegen waren, in der Weise verschieden, daß eine abwechselnde Belüftung mit Sauerstoff und Stickstoff von deutlich geringerem Einfluß auf die Umdrehungsgeschwindigkeit des Tropfens war, wenn auch hier das Verhältnis immer noch mindestens 3 : 2 betrug. Die Verwendung von Ommett-Eisen lieferte ganz ähnliche Resultate wie oben beschrieben.

Einige von verschiedenen Autoren zur näheren Untersuchung der Tropfenkorrosion durchgeführten Versuche wurden in entsprechend modifizierter Form wiederholt und brachten eine Bestätigung derer Resultate. Hier sei z. B. nur ein von *Evans*[2] angegebenes Experiment erwähnt: Bringt man in den zentralen Teil des Tropfens künstlich Sauerstoff, etwa so, daß man den Polschuh, der die Auflage des Tropfens bildet, durchbohrt und die Durchbohrung mit Sauerstoff beschickt, während das den Tropfen umgebende Gas Stickstoff ist, so erscheinen Drehvektor und magnetischer Feldvektor — im Gegensatz zum gewöhnlichen oben beschriebenen Fall — parallel.

Die Drehung des Tropfens tritt auch dann auf, wenn nur seine Randzone und sein Zentrum unmittelbar mit dem Eisen in Kontakt ist, während der dazwischenliegende Teil durch einen breiten konzentrischen Ring, z. B. von Pizein, abgedeckt ist.

Bringt man schließlich in dem Luftspalt den Tropfen auf einem Mikroskopierdeckgläschen als *isolierender Unterlage* so an, daß sicher an keiner Stelle eine Berührung mit dem blanken Eisen stattfindet, so bleibt er *in Ruhe*. Um ihn zur Drehung zu bringen, hat man künstlich einen Radialstrom in der Weise zu erzeugen, daß peripher und zentral je eine entsprechend geformte und dimensionierte Platinelektrode angebracht wird. Die eine Elektrode, ringförmig ausgebildet, umschließt den Tropfenrand, die andere ragt als kleines Stäbchen vertikal von oben in den Mittelteil des Tropfens; zwischen beide Elektroden wird eine entsprechende Spannung angelegt. Wenn auch in diesem Fall die Stromlinien nicht ganz identisch sind mit denen der Korrosionsströme nach der Belüftungstheorie, kann doch eine gute Vergleichbarkeit beider $\Im$-Werte angenommen werden. Um dem Tropfen die gleiche Umdrehungsgeschwindigkeit wie beim Korrosionsversuch mit atmosphärischer Belüftung zu erteilen, war eine Stromstärke von $\Im = 2 \cdot 10^{-5}$ A erforderlich.

Die hier angeführten Werte stellen typische Beispiele aus einer größeren Anzahl von Versuchen dar. Die Einzelwerte zeigten untereinander Streuungen, wie sie für Korrosionsversuche charakteristisch sind.

Die beschriebene Methode zum Nachweis radialer Korrosionsströme hat den Vorteil, daß sie sich nicht nur für Ferromagnetica, sondern für alle Unterlagen, die etwa als Bleche auf den Polschuh gelegt werden können, anwenden läßt und daß sie für jede Konzentration der Flüssigkeit brauchbar ist, außerdem, daß der Ablauf der Korrosion nicht durch

den Zusatz von Indikatoren gestört wird; dafür könnte aber die Reaktion im Magnetfeld wegen der dem System aufgeprägten Bewegung und der Wirkung des Feldes selbst[4] gewissen Änderungen unterliegen, insoferne man das Magnetfeld während des ganzen Ablaufes des Vorganges einwirken läßt.

Außer mit KCl-Lösungen sind — mit ähnlichen Ergebnissen — auch Versuche mit verdünnten Säuren und anderen Salzen ausgeführt worden. Dabei ist zu beachten, daß nicht in allen Fällen die Drehungen der Flüssigkeiten auf Korrosionsströme, die von differentieller Belüftung herrühren, zurückzuführen sind (z. B. bei Kupfersulfat-, Eisenchloridlösungen usw.); dies läßt sich aber stets leicht experimentell durch unterschiedliche Belüftung feststellen.

Studien auf dem Gebiete der Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukte.

I. kurze Mitteilung: Über die Einwirkung von 2,4-Dimethylphenol auf Harnstoff-Formaldehyd-Kondensate.

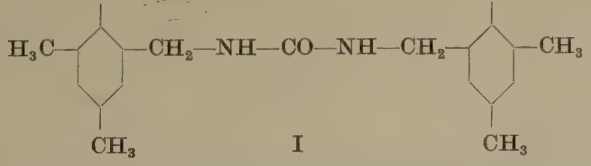
Von

G. Zigeuner.

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz.

(Eingelangt am 16. Nov. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 23. Nov. 1950.)

Die Umsetzung von Harnstoff mit 2 Mol Formaldehyd im alkalischen Medium führt nach *A. Einhorn* und *A. Hamburger*[1] bei rechtzeitiger Unterbrechung der Kondensation zum Dimethylolharnstoff, während nach längerer Kondensationsdauer höhermolekulare, schwer lösliche Produkte entstehen. Diese werden durch Einwirkung von 2,4-Dimethylphenol im sauren Medium zu dem N,N'-Bis-(2-oxy-3,5-dimethylbenzyl)-carbamid (I) gespalten. Der Körper I entsteht in Ausbeuten

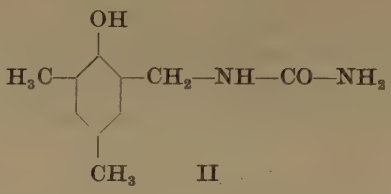


I

bis zu 90%. Auf Grund dieser Tatsachen kann angenommen werden, daß es sich in dem oben angeführten, höhermolekularen Produkten um

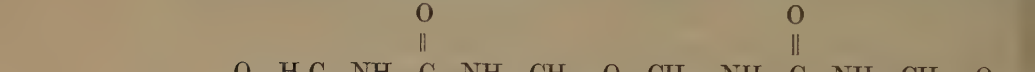
[4] Vgl. *S. S. Bhatnagar* und *K. N. Mathur*, Magnetochemistry, S. 326, London: McMillan & Co. 1935.

[1] Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 24 (1908).



II

Verbindungen handelt, in welchen die Carbamidreste durch Dimethylenätherbrücken verknüpft sind (III). Hierfür spricht, daß die analog



gebauten Bis-acylaminomethyläther durch Einwirkung von Phenolen glatt in die entsprechenden N-Oxybenzylacylamine übergeführt werden[2].

Hingegen gelingt es nicht, Methylen-bis-acylamide mit Phenolen in saurem Medium zu spalten[2]. Hiermit steht scheinbar der im Verlaufe dieser Untersuchungen gemachte Befund im Widerspruch, wonach die Methylenharnstoffe von *H. Kadowaki*[3] in Gegenwart von Säuren durch 2,4-Xylenol zu den Verbindungen I und II gekrackt werden. Diese Aufspaltung der Methylenbrücken in den Methylenharnstoffen dürfte in der wechselseitigen Beeinflussung der beiden Stickstoffe der Carbamidreste begründet sein, wodurch die Ablösung der Methylene im Vergleich zu jenen der Methylen-bis-acylamide wesentlich erleichtert wird. Die Umsetzungsprodukte I und II entstehen in Ausbeuten, welche die von *Kadowaki*[3] angegebenen Strukturformeln wahrscheinlich machen.

Diese Annahmen sollen durch Untersuchungen an Modellsubstanzen überprüft werden.

---

[2] *G. Zigeuner, W. Knierzinger* und *K. Voglar*, II. Mittlg. der Reihe, unveröffentlicht.

[3] Bull. chem. Soc. Japan **11**, 248 (1936).

Verbrennungswärmen von Peroxyden und verwandten Verbindungen sowie von Polystyrolen.

Neubestimmung des Wasserwertes.

(Kurze Mitteilung.)

Von

J. W. Breitenbach und J. Derkosch.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 25. Nov. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Dez. 1950.)

Den in den beiden vorhergehenden Mitteilungen[1] veröffentlichten Verbrennungswärmen liegt ein Wasserwert unseres Kalorimeters (Wasserwert II) von 2398,6 ± 1,3 cal zugrunde. Dieser wurde mit einer Benzoesäure „für calorimetrische Bestimmungen" — Verbrennungswärme 6322 cal/g, gewogen im Vakuum — von *Schering-Kahlbaum* bestimmt.

Inzwischen erhielten wir vom National Bureau of Standards, Washington, eine Benzoesäure (Standard sample 39 g — Benzoic acid for calorimetric or acidimetric use) mit einer Verbrennungswärme von 6317,9 cal/g, gewogen im Vakuum, entsprechend einer Verbrennungswärme von 6323 cal/g, gewogen in Luft, unter Standardbedingungen. Bei unseren Bestimmungen entsprach die Versuchstemperatur und der Sauerstoffülldruck den Standardbedingungen; lediglich in der Einwaage der Substanzen sowie in der Menge des einpipettierten „Sentina-Wassers" wichen wir von den Standardbedingungen ab. Gemäß einem der Benzoesäure beigelegten Zertifikat sind die sich aus diesen beiden Abweichungen ergebenden Änderungen der Verbrennungswärme der Benzoesäure zu vernachlässigen.

Wir haben mit dieser Benzoesäure eine Neubestimmung des Wasserwertes II vorgenommen. Aus 7 Verbrennungen erhalten wir 2395 ± 1,0 cal, also einen um 0,13% kleineren Wert.

Unter Zugrundelegung dieses Wasserwertes ergeben sich natürlich für alle in den beiden Mitteilungen bestimmten Verbrennungswärmen um 0,13% tiefere Werte als dort berechnet. Größere Änderungen ergeben sich für die Verbrennungswärme der Bernsteinsäure und die unter Zusatz von Bernsteinsäure verbrannten Substanzen, da für die Verbrennungswärme der Bernsteinsäure (wahrscheinlich durch Verwendung eines schlecht definierten Paraffinöls) zuerst ein zu tiefer Wert erhalten worden war. Wir haben jetzt ein Paraffinöl von *Schering-Kahlbaum* mit einer angegebenen Verbrennungswärme von 11002 ± 3 cal/g (im luftleeren Raum gewogen) verwendet, für das wir selbst einen Wert von 10997 cal/g (im luftleeren Raum gewogen) als Mittel von 3 Messungen bestimmt haben. Für die heftig verbrennenden Peroxyde

[1] *J. W. Breitenbach* und *J. Derkosch*, Mh. Chem. **81**, 689, 698 (1950).

hatte sich das Aufsetzen eines Wassertropfens auf die Pille bei der Verbrennung zur Erreichung einer vollständigen Verbrennung sehr bewährt. Wir haben nun auch das Benzoylperoxyd nach dieser Methode verbrannt und erhielten tatsächlich einen höheren Wert für seine Verbrennungswärme. Eine Neubestimmung haben wir auch beim Benzoesäureanhydrid durchgeführt. Sie stimmt mit dem aus den früheren Messungen berechneten Wert überein. Wir stellen die neuberechneten Werte in Tabelle 1 zusammen.

Tabelle 1. Verbrennungswärmen, Verbrennungsenthalpien und Bildungsenthalpien von Peroxyden, verwandten Verbindungen und von Polystyrolen.

Substanz	Verbrennungswärme cal/g	Standard-Verbrennungsenthalpie	Standardbildungsenthalpie
		ΔH° kcal/Mol	ΔH_B°
Benzoylperoxyd	6465,4	— 1564,5	— 93,5
Benzoesäureanhydrid	6880,4	— 1555,2	— 102,8
o-Toluylperoxyd	6900,5	— 1863,3	— 119,4
o-Toluylsäureanhydrid	7300,7	— 1855,4	— 127,3
o-Toluylsäure	6786,8	— 923,6	— 101,9
p-Toluylperoxyd	6943,6	— 1875,0	— 107,7
p-Toluylsäureanhydrid	7312,6	— 1858,4	— 124,3
p-Toluylsäure	6793,5	— 924,5	— 101,0
Cinnamoylperoxyd	7092,6	— 2085,9	— 84,7
Zimtsäureanhydrid	7506,7	— 2087,9	— 82,8
Dekalinhydroperoxyd	8639,7	— 1471,9	— 83,2
Dekalol	9385,8	— 1449,1	— 106,0
Tetralinhydroperoxyd	7951,9	— 1305,6	— 44,6
Tetralol	8650,3	— 1282,2	— 68,0
Bernsteinsäure	3027,6		
		kcal/Grundmol	
Polystyrol 1	9927,5	— 1034,3	— 11,4
„ 2	9920,1	— 1033,5	— 10,6
„ 3	9922,7	— 1033,7	— 10,8
„ 4	9923,5	— 1033,8	— 10,9
„ 5	9940,7	— 1035,3	— 12,7

Die Unterschiede in den aus den Verbrennungsenthalpien der Peroxyde abgeleiteten Reaktionsenthalpien sind nicht mehr so groß wie ursprünglich gefunden. Die Hydrierungsenthalpien liegen für die Acylperoxyde z. B. zwischen —94,3 kcal/Mol beim p-Toluylperoxyd und —73,8 kcal/Mol beim Cinnamoylperoxyd. Bei den am heftigsten verbrennenden Peroxyden liegt der Absolutwert am tiefsten, so daß es nicht ausgeschlossen erscheint, daß hier doch noch eine nicht ganz vollständige Verbrennung vorliegt, obwohl z. B. beim Benzoylperoxyd

keinerlei Rußabscheidung zu beobachten war. An den Schlüssen, die wir aus den Verbrennungswärmen der Polystyrole gezogen haben, ändert sich durch die kleine Korrektur nichts. Wir möchten aber darauf hinweisen, daß unsere Werte für die Polystyrole jetzt innerhalb der Fehlergrenzen mit dem von *Roberts, Walton* und *Jessup*[2] bestimmten Wert von $\Delta H^\circ = -1033{,}8$ kcal/Grundmol übereinstimmen. Den Messungen dieser Autoren liegt ebenfalls ein mit einer Benzoesäure vom National Bureau of Standards erhaltener Wasserwert zugrunde.

Ultrarot-spektrographische Untersuchung der Styrol-Chloranil-Mischpolymerisation.

(Kurze Mitteilung.)

Von

J. W. Breitenbach und **H. Tschamler.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 14. Dez. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Jan. 1951.)

Makromolekulare Mischpolymerisate aus Styrol und Chloranil werden bei Polymerisationsanregung mit Benzoylperoxyd erhalten[1, 2]. Sie besitzen eine gewisse Analogie zu den Mischpolymerisaten aus ungesättigten Verbindungen und Sauerstoff. Die Doppelbindung in der Sauerstoffmolekel ist ersetzt durch die beiden Carbonyldoppelbindungen und den Kohlenstoffsechsring des Chinons. Der Bildung von hochmolekularen Peroxyden im Falle des Sauerstoffs entspricht die Bildung der hochmolekularen Tetrachlorhydrochinonäther[3]. Man muß die Beteiligung semichinonartiger, wachstumsfähiger Radikale bei ihrer Bildung annehmen[4].

In Abb. 1 sind die Ultrarotabsorptionsspektren der Ausgangsstoffe Styrol und Chloranil, eines Mischpolymerisats sowie einiger interessierender Modellsubstanzen zusammengestellt. Sie wurden mit einem *Perkin-Elmer*-Spektrometer (Modell 12 C) unter Verwendung eines Natriumchloridprismas aufgenommen. Das Mischpolymerisat ist die Fraktion 1 aus der Arbeit von *Breitenbach* und *Renner*[3]. Seine Makromolekel enthält im Mittel 94 Styrol- und 80 Chloranilreste und wahrscheinlich 2 Benzoesäureester-Endgruppen. Die Mischung g besteht aus Tetrachlorhydrochinondiäthyläther, 1,3-Diphenylpropan und o-Brombenzoesäuremethylester im Molverhältnis 12 : 6 : 1.

---

[2] *D. E. Roberts, W. W. Walton* und *R. S. Jessup*, J. Polymer. Sci. **2**, 420 (1947).

[1] *J. W. Breitenbach* und *H. Schneider*, Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 1088 (1943).

[2] *J. W. Breitenbach* und *W. Schulz*, Mh. Chem. **80**, 463 (1949).

[3] *J. W. Breitenbach* und *A. J. Renner*, Canad. J. Res., Sect. B **28**, 507 (1950).

[4] *J. W. Breitenbach* und *H. Karlinger*, Mh. Chem. **81**, 95 (1951).

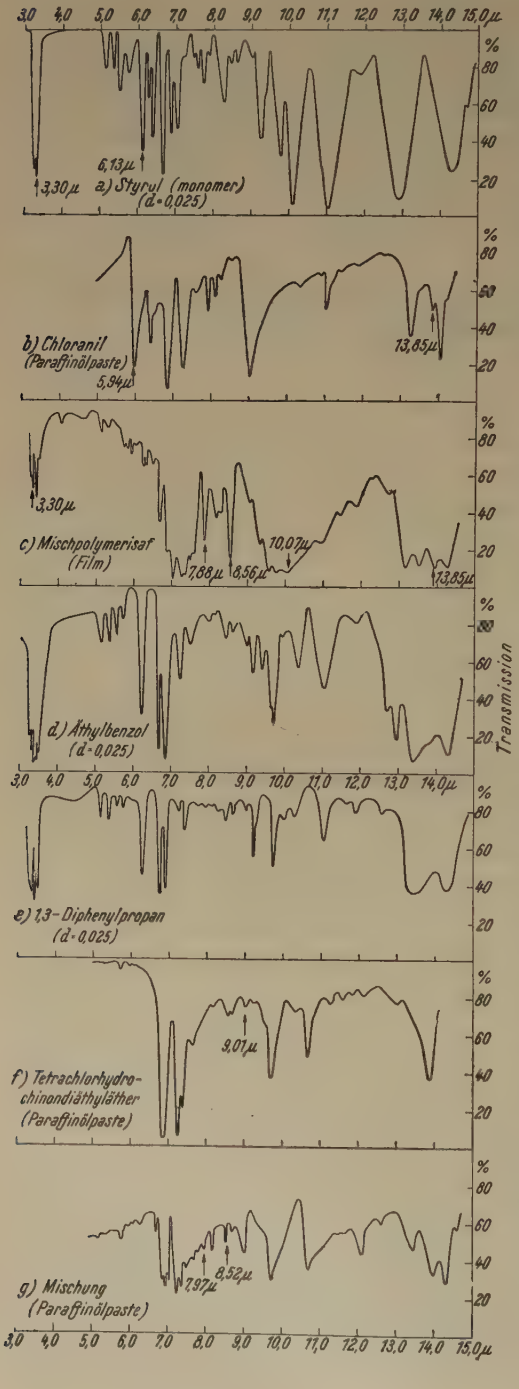


Abb. 1. Ultrarotabsorptionsspektren.

Man sieht, daß im Mischpolymerisat die Doppelbindungsabsorption des Styrols bei 6,13 μ und die Carbonylabsorption des Chloranils bei 5,94 μ verschwunden sind, während zum Beispiel sowohl die C,H-Absorption des Styrols bei 3,30 μ als auch die Absorption des Chloranils bei 13,85 μ (offenbar eine C—Cl-Absorption) im Mischpolymerisat klar hervortreten. Die geringe Intensität der Absorption der Ätherbindung bei 9 μ im Mischpolymerisat hat ihre volle Analogie in der schwachen Absorption der gleichen Wellenlänge im Tetrachlorhydrochinondiäthyläther. Die Untersuchung der Ultrarotabsorptionsspektren ergibt somit eine unabhängige Bestätigung der auf chemischem Wege ermittelten Struktur der Mischpolymerisate.

Das Gemisch g aus Tetrachlorhydrochinon-diäthyläther, 1,3-Diphenylpropan und Brombenzoesäureester im geeigneten molaren Verhältnis weist die meisten Absorptionsstellen des Mischpolymerisats auf. Es fällt allerdings im Mischpolymerisat die größere Intensität der Banden bei

7,9 und 8,5 μ auf, sowie besonders das Auftreten der starken Bande bei 10,1 μ und die damit verbundene charakteristische Bandenverbreiterung in diesem Spektralbereiche. Eine genauere Auswertung der Spektren, besonders auch mit Berücksichtigung der Endgruppenfrage, wird später an einem umfangreicheren Versuchsmaterial erfolgen.

Das Ultrarotspektrometer wurde dem Institut aus Mitteln des *Marshall*-Plans zur Verfügung gestellt.

Über die Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf magnetisiertes Eisen.

(Kurze Mitteilung.)

Von

G. Wagner.

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Technischen Hochschule Wien.

(Eingelangt am 18. Jan. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 25. Jan. 1951.)

Auf Anregung von Herrn Prof. Dr. *F. Ehrenhaft*, der wegen widersprechender Resultate, die er selbst erhielt, und wegen widersprechender Resultate anderer Autoren bezüglich des abgeschiedenen Sauerstoffes bei der „Magnetolyse" sich nicht sicher war, hat der Verfasser Untersuchungen über die Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf magnetisiertes bzw. nicht magnetisiertes Eisen[1] durchgeführt; hierbei ergaben sich folgende Resultate: Bei Verwendung einer bestimmten Eisensorte (es war dies die gleiche Sorte, die von *F. Ehrenhaft* und Mitarbeitern bei ihren Versuchen verwendet wurde) als Polschuhmaterial war neben der durch Auflösung des Eisens in der Säure stöchiometrisch recht genau stimmenden Wasserstoffmenge stets etwas, im Mittel 0,05% Sauerstoff vorhanden. Waren die Eisenpolschuhe durch einen von außen angelegten sehr starken Alnicomagnet magnetisiert, so ergab sich neben dem durch die Zersetzung des Eisens mit der verdünnten Säure entstandenen Wasserstoff stets eine Sauerstoffmenge von im Mittel 0,4%. In keinem Falle konnte aber im Gegensatz zu den Versuchen von *F. Ehrenhaft* ein höherer Sauerstoffgehalt gefunden werden. Verfasser schlug in seiner ersten Mitteilung (loc. cit.) vor, daß, um diese so komplexen Fragen zu klären, Versuche mit *absolut sauerstofffreiem Eisen*, und zwar frei von Gasokklusionen und oxydischen Einschlüssen, gemacht werden müssen. Sowohl Herr Dr. *Blaha* vom I. Physikalischen Institut der Universität Wien (derzeit Leeds, England) als auch der Verfasser führten zwar Versuche unter Verwendung von spektralreinem Eisen als Polschuhmaterial aus (noch nicht veröffentlicht). Auch in diesen Fällen wurden im Mittel

[1] Mitt. chem. Forsch. Inst. **4**, 29 (1950).

mit angelegtem Magnet etwas höhere Sauerstoffwerte gefunden. Da die erhaltenen Sauerstoffmengen (0,05 bis 0,1%) jedoch sehr hart an der Fehlergrenze der mit der verwendeten Apparatur erzielbaren Genauigkeit liegen und daher keinerlei Aussage erlauben, wählte der Verfasser für seine weiteren Versuche folgenden Weg: Von einer quantitativen gasabsorptiometrischen Bestimmung wurde Abstand genommen und für den Nachweis eines eventuell auftretenden Sauerstoffes eine kolorimetrische Reaktion, nämlich die Brenzkatechinferrosulfatreaktion[2, 3], gewählt. Diese Reaktion ist außerordentlich empfindlich und gestattet es noch, Sauerstoffmengen bis unter 0,001% im Wasserstoff kolorimetrisch zu erfassen. Als Polschuhmaterial wurde das gleiche Eisen, das Verfasser für seine erste Versuchsreihe verwendete[1] und das ihm Herr Prof. *Ehrenhaft* in dankenswerter Weise zur Verfügung stellte, in Anwendung gebracht. Die Polschuhe wurden, um den in oxydischen Einschlüssen oder okkludiert anwesenden Sauerstoff restlos zu entfernen, zuerst längere Zeit in reinstem Wasserstoff bei Unterdruck und dann im Hochvakuum — von außen mittels Hochfrequenz-Bombarders geheizt — ausgeglüht. Diese so vorbehandelten Polschuhe wurden analog der in[1] beschriebenen Weise der Zersetzung durch verdünnte Schwefelsäure unterworfen. Der erhaltene Wasserstoff wurde mittels der Brenzkatechinferrosulfatreaktion auf Sauerstoff geprüft. In allen Fällen (sechs Versuche) wurde weder mit noch ohne angelegten Magneten eine nachweisbare Sauerstoffmenge gefunden. Ein weiteres Polschuhpaar aus demselben Eisen wurde mit dem Ersuchen an die Firma „ELAK", Wien, gesandt, es in der gleichen Weise im Hochvakuum zu behandeln, wie dies bei den Metallaufbauten großer Röntgenröhren usw. üblich ist, um sie sicher vollkommen gasfrei, damit auch sauerstofffrei, zu bekommen. Herrn Ing. *Binder* der genannten Firma sei an dieser Stelle für sein freundliches Entgegenkommen gedankt. Auch bei diesen Polschuhen konnte bei vier weiteren Versuchen sowohl mit als ohne angelegten Magneten keine Sauerstoffabscheidung nachgewiesen werden.

Eine interessante Beobachtung konnte bei allen Versuchen mit angelegten Magneten gemacht werden: Ohne angelegten Magneten folgen die sich am Eisen entwickelnden Wasserstoffbläschen den Gesetzen der Schwere und steigen senkrecht auf. Waren die Polschuhe magnetisiert, so führten die allerkleinsten, mit einer Lupe eben noch sichtbaren Gasbläschen schwache Wirbelbewegungen aus. Weiters scheint auch die Zeit, in der sich eine gewisse Wasserstoffmenge bei Angriff des Eisens durch die Säure entwickelt, im Mittel kürzer zu sein, wenn die Polschuhe magnetisiert sind. Aus den vorbeschriebenen Versuchsresultaten geht wohl hervor,

[2] *K. Binder* und *R. F. Weinland*, Ber. dtsch. chem. Ges. **46**, 255 (1913).
[3] *L. Moser*, Z. anorg. allg. Chem. **110**, 125 (1920).

daß die Existenz einer „chemical action" im Sinne der *Ehrenhaft*schen „Magnetolyse" bei diesen Versuchsreihen *nicht* festgestellt werden konnte.

Ein ausführlicher Bericht über die hier kurz beschriebenen Versuche und die apparative Anordnung folgt demnächst in dieser Zeitschrift.

Über die katalytischen Fähigkeiten von Sinterkörpern aus Eisen.

(Kurze Mitteilung.)

Von

G. F. Hüttig, L. Žagar und E. R. Honak.

Mit 1 Abbildung.

Aus dem Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Graz.

(Eingelangt am 19. Dez. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Jan. 1951.)

Bei allen Versuchen wurden stets 7 g des jeweils untersuchten Eisenpulvers in ein Porzellanschiffchen eingewogen und durch leichtes Klopfen gleichmäßig verteilt. Das Schiffchen wurde in die Mitte eines Porzellanrohres gebracht, das sich in einem elektrischen Ofen befand. Nachdem die Luft vollständig durch reinen, trockenen Wasserstoff ersetzt war, wurde das Schiffchen in etwa 60 Min. im Wasserstoffstrom auf eine Temperatur t_1 (= Sintertemperatur) gebracht und auf dieser Temperatur 2 Stdn. belassen. Hierauf wurde die Ofentemperatur so gesenkt, daß sie nach 90 Min. 460° C betrug. Bei dieser Temperatur wurde der Wasserstoffstrom abgeschaltet und statt dessen ein reiner, trockener Ammoniakstrom mit einer immer genau eingehaltenen Strömungsgeschwindigkeit von 1 l/Std. durch die Apparatur geleitet. Nachdem der Wasserstoff vollständig verdrängt war, wurde in den abziehenden Gasen der in Wasserstoff und Stickstoff zersetzte Anteil des Ammoniaks durch geeichte Strömungsmesser bestimmt und durch direkte gasanalytische Methoden kontrolliert. Nach etwa 30 Min. wurde diese Temperatur t_2 (= Katalysentemperatur) wiederum auf eine konstante, aber um etwa 40° C höher liegende Temperatur gebracht und die Messung der katalytischen Wirkung wiederholt. In dieser Weise wurde eine stufenweise Steigerung der Katalysentemperatur bis etwa 600° C und daraufhin wieder in der gleichen Weise eine stufenweise Senkung durchgeführt, womit die betreffende Versuchsreihe abgeschlossen war. Die bei einer bestimmten Temperatur im Temperaturanstieg beobachtete katalytische Wirkung war stets derjenigen im Temperaturabfall beobachteten gleich. Für jedes der beiden untersuchten Präparate wurden drei solche Versuchsreihen durchgeführt, welche sich untereinander nur durch die Sintertemperatur t_1 unterschieden; es wurde $t_1 = 700$ bzw. 800 bzw. 900° C eingehalten. Die für die Untersuchungen als Ausgangsstoff verwendeten Eisenpulver waren a) ein Hametageisenpulver vom Metallwerk Plansee und b) ein nickelfreies Carbonyleisenpulver mit 0,05% Kohlenstoff.

Die katalytische Wirksamkeit der Eisenpulver gegenüber der Reaktion $2\,NH_3 \rightarrow N_2 + 3\,H_2$ kann in ihrer Abhängigkeit von der Herstellung und Vorgeschichte der Pulver sowie der Sinter- und Kata-

lysentemperatur der Abb. 1 entnommen werden. Daselbst ist auf der Abszissenachse $1/T_2$, das heißt der reziproke Wert der Katalysentemperatur in ° K aufgetragen und die Ordinate ist proportional dem Logarithmus der zersetzten Prozent Ammoniak geteilt (*Arrhenius*sches Diagramm), wobei vermerkt werden muß, daß Sonderversuche für die Zersetzung des NH_3 unter den hier gewählten Verhältnissen das Vorliegen einer

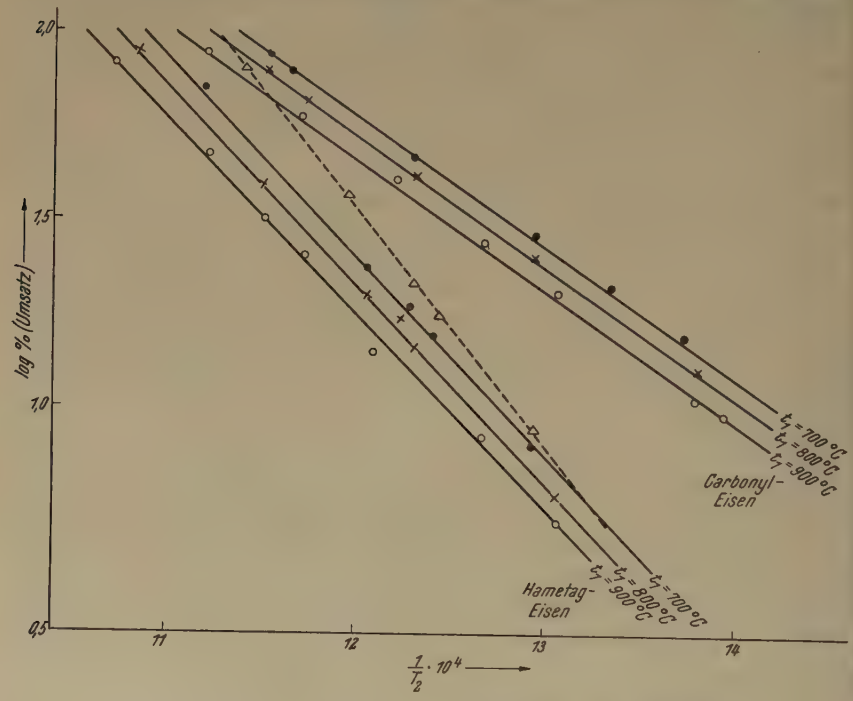


Abb. 1. Darstellung der Ergebnisse im *Arrhenius*schen Koordinatensystem.

Reaktion nullter Ordnung ergaben. Je drei parallel liegende Gerade beziehen sich auf die Versuche mit Hametag- bzw. Carbonyleisen, wobei sich die zu einem parallel gerichteten Bündel gehörigen Geraden durch die Sintertemperatur unterscheiden. Die gestrichelt eingezeichnete Gerade bezieht sich auf Hametageisen, das aber im Gegensatz zu den übrigen mit diesem Pulver angestellten Versuchen statt im Wasserstoffstrom im NH_3-Strom reduziert und bei 800° C gesintert wurde.

Man entnimmt dieser Abbildung folgendes: Da sich in dem hier gewählten Koordinatensystem die zu einer Versuchsreihe gehörenden Daten in einer Geraden liegend abbilden, ist zumindest die formale Gültigkeit des *Arrhenius*schen Gesetzes erwiesen. Die Neigung der Geraden ist ein Maß für das Temperaturinkrement, das hier allenfalls

als Aktivierungsenergie $= q$ gedeutet werden darf. Alle aus dem gleichen Pulver hergestellten und in gleicher Atmosphäre gesinterten Katalysatoren sind durch die gleiche Neigung der zugehörigen Geraden gekennzeichnet. Die Aktivierungswärme ist also unabhängig von dem Sintergrad bzw. der Sintertemperatur. So ergibt sich für alle im Wasserstoff reduzierten Katalysatoren aus Hametageisen ein $q = 23600$ cal, während der analoge Wert für die aus Carbonyleisen hergestellten Katalysatoren $q = 15700$ cal beträgt. Das würde besagen, daß die *Güte* (Aktivität) der katalysierenden Zentren bei den Sinterkörpern aus Carbonyleisen wesentlich besser als bei denjenigen aus Hametageisen ist. Umgekehrt kann man aus der Länge der Abschnitte auf der Ordinate schließen, daß die *Zahl* der katalysierenden Zentren bei Hametageisen größer ist als bei Carbonyleisen[1] und daß eine fortschreitende Sinterung mit einer Verminderung der Zahl der katalysierenden Stellen (wahrscheinlich entsprechend der Verkleinerung der Oberfläche), aber nicht mit einer Veränderung ihrer Güte verbunden ist.

Als Gesamtresultat zeigt sich, daß innerhalb des hier den Beobachtungen zugrunde liegenden Bereiches der Katalysentemperaturen das Carbonyleisen stets wirksamer katalysiert als das Hametageisen und daß in beiden Fällen eine Steigerung des Sinterungsgrades die katalytische Wirksamkeit herabsetzt. Wird das Hametageisen statt im Wasserstoffstrom im Ammoniakstrom reduziert und gesintert, so resultieren Katalysatoren, deren katalytische Wirksamkeit gegenüber dem Ammoniakzerfall erheblich gesteigert ist (Weichenstellereffekt); in den Gebieten hoher Katalysentemperaturen erreichen diese Präparate die katalytischen Wirksamkeiten der in Wasserstoff vorbehandelten Carbonyleisen-Katalysatoren.

Schließlich sei auf die neuerliche Bestätigung der paradoxen Erscheinung hingewiesen, daß präparative Verbesserungen der Güte der katalytisch wirksamen Zentren stets von einer Verringerung ihrer Anzahl — und umgekehrt — begleitet sind[2]. — Analoge Versuche, welche an Stelle des NH_3-Zerfalles den Zerfall der Ameisensäure beobachteten, mußten wegen Rußabscheidungen auf dem Katalysator aufgegeben werden.

Zusammenfassung.

Aus Pulvern von Hametag- und Carbonyleisen wurden Sinterkörper von verschiedenem Sinterungsgrad hergestellt und ihre katalytische

[1] Vgl. hierzu die Beobachtungen von *G. Rienäcker*, Z. anorg. allg. Chem. **227**, 364 (1936), bezüglich der katalytischen Wirkung von mechanisch zerkleinerten Metallen.

[2] Vgl. hierzu die von *G. Natta*, Bull. Soc. chim. France, Mém. [5] **16**, mises au point *D*, 161 (1949), aufgestellten Richtlinien zur Herstellung der besten Katalysatoren für die Ammoniaksynthese.

Wirksamkeit bei verschiedenen Temperaturen gegenüber der Reaktion des Ammoniakzerfalls beobachtet und anschließend die Ergebnisse diskutiert.

Folicanthin, ein neues Alkaloid aus den Blättern des Calycanthus floridus L.

(Kurze Mitteilung.)

Von

K. Eiter und O. Svierak.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 17. Jan. 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 25. Jan. 1951.)

Das Hauptalkaloid der Samen verschiedener Calycanthacaeen ist das Calycanthin. Da die Gewürznelkensträucher in Europa wohl gedeihen, wahrscheinlich aber infolge des Fehlens der zur Befruchtung notwendigen typischen Insektenwelt[1] eine Samenbildung nur sehr spärlich erfolgt, besteht hiermit auch keine Möglichkeit zur Gewinnung des Alkaloids.

Wir haben daher die Blätter des Calycanthus floridus auf einen etwaigen Alkaloidgehalt untersucht und nach einer Aufarbeitung, welche in der in Kürze erscheinenden ausführlichen Mitteilung beschrieben wird, in 0,4%iger Ausbeute (berechnet auf luftgetrocknete Blätter) ein säureempfindliches Alkaloid isoliert, für das wir den Namen *Folicanthin* vorschlagen.

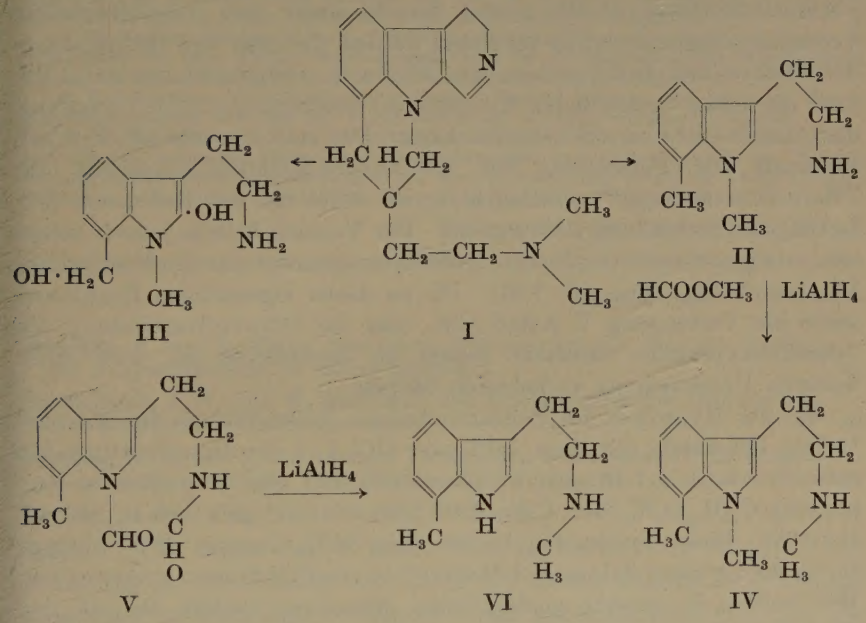
Folicanthin besitzt den Schmp. 118 bis 119° (korr.) und ein großes optisches Drehvermögen von $[\alpha]_D^{21,5} = (-)\ 364{,}4°$. Gemäß den Werten der Elementaranalyse und der Molekulargewichtsbestimmung nach *Rast* in Bornylamin haben wir die Bruttozusammensetzung zu $C_{18}H_{23}N_3$ ermittelt (ber. C 76,83, H 8,24, N 14,93, M = 281,39; gef. C 76,88, H 8,02, N 14,84, M = 297). Die Base besitzt ferner zwei N—CH_3-Gruppen (ber. 10,69; gef. 11,00, 11,08) und kein nach *Zerewitinoff* bestimmbares aktives H-Atom; C-Methylgruppen sind nicht vorhanden. Das Alkaloid bildet sowohl mit Pikrinsäure als auch Pikrolonsäure in Alkohol sehr schwer lösliche Pikrate und Pikrolonate (Schmp. 179 bis 180° u. Zers. und Schmp. 172° u. Zers.), deren Zusammensetzung den Verhältnissen 2 Base : 3 Pikrinsäure bzw. 2 Base : 3 Pikrolonsäure entspricht.

Aus genetischen Gründen war anzunehmen, daß das Alkaloid zur Gruppe der Carbolinalkaloide gehört. Wir konnten dies sowohl durch die Ergebnisse der Mikro-Zinkstaubdestillation als auch durch die saure Hydrolyse des Naturstoffs beweisen.

Die Zinkstaubdestillation des Alkaloids lieferte eine Verbindung, welche eine positive, aber verzögerte *Ehrlich*sche Reaktion (Rotbraun-

[1] *L. Diels*, Ber. dtsch. Bot. Ges. **34**, 758 (1916).

färbung erst nach leichter Durchmischung der Phasengrenzfläche H_2SO_4-alkoholische Dimethylaminobenzaldehydlösung) und eine positive Reaktion mit Glyoxylsäure nach *Hopkins-Cole* ergab. Diese ölige Verbindung gab weiters ein chromoisomeres Pikrat, aus dessen Elementaranalyse für die freie Base die Bruttoformel $C_{12}H_{16}N_2$ berechnet werden konnte. Die verzögerte *Ehrlich*sche Reaktion sprach nach unseren Erfahrungen für eine substituierte Pyrrol-Imino-Gruppe. Die Methylimidbestimmung ergab auch tatsächlich eine NCH_3-Gruppe (ber. 7,98; gef. 7,38), die



C-Methylbestimmung nach *Kuhn-Roth* die für eine C—CH_3-Gruppe berechnete Menge Essigsäure (ber. 7,98; gef. 7,99).

Zwischen den in Betracht kommenden Isomeren 1,7-Dimethyltryptamin(II) und 7,ω-Dimethyltryptamin(VI) war durch die Erfahrungstatsache, daß in der Seitenkette des Tryptamins und analog des höher schmelzenden 7-Methyltryptamins monomethylierte und -äthylierte Verbindungen kristallisiert erhalten werden können, zu entscheiden. Tritt jedoch Substitution am Pyrrol-N-Atom ein, so erhält man durchwegs ölige, nichtkristallisierende Substanzen. Das 7,ω-Dimethyltryptamin haben wir, wie noch näher ausgeführt wird, bei der Reduktion der Diformylverbindung V mit $LiAlH_4$ erhalten. Sie ist erwartungsgemäß kristallisiert (Schmp. 114°) und mit der Abbaubase nicht identisch. Bei der Behandlung der Abbaubase $C_{12}H_{16}N_2$ mit Ameisensäureester im

[2] Mh. Chem. **81**, 404 (1950).

Rohr bei 100° erhielten wir in quantitativer Ausbeute eine Formylverbindung, welche mit $LiAlH_4$ in Tetrahydrofuran zum 1,7,ω-TrimethyltryptaminIV (ber. NCH_3 14,86; gef. 15,0) reduziert werden konnte; es war, wie erwartet, eine flüssige Verbindung. Der durch Zinkstaubdestillation erhaltenen Base kommt aller Wahrscheinlichkeit nach die Konstitution II zu.

Wir hatten versucht, diese Abbaubase auf zwei Wegen synthetisch zu erhalten. Der Umsatz von N-Methyl-N-o-tolylhydrazin mit γ-Aminobutyraldehyddiäthylacetal konnte unter den verschiedensten Versuchsbedingungen nicht verifiziert werden, da unter den Bedingungen der *Fischer*schen Indolsynthese das Hydrazin weitgehend zerstört wird bzw. bei milder verlaufenden Kondensationsbedingungen eine Verseifung des Acetals nicht erreicht werden kann. Der eine von uns (*K. E.*)[2] hat seinerzeit zur Darstellung des 4,5-Dihydro-9-methyl-3-carbolins die Diformylverbindung(V) synthetisiert; sie sollte bei der Reduktion mit $LiAlH_4$ die Verbindung (IV) ergeben. Der Versuch lieferte jedoch neben sehr wenig ω-monoformyliertem 7-Methyltryptamin[2] nur die Verbindung VI (ber. NCH_3 7,98; gef. 7,91). Ob zu dieser eigenartigen Reaktionsweise die Verbindung V Anlaß gibt, oder die Diformylverbindung des 7-Methyltryptamins vielleicht anders zu formulieren ist, wird einer weiteren Untersuchung vorbehalten bleiben.

Bei der Hydrolyse des Folicanthins oder seines Pikrats durch mehrtägiges Behandeln mit konz. HCl oder HCl 1 : 1 bei Zimmertemperatur entsteht wieder 1,7-Dimethyltryptamin(II) und eine kristallisierte Verbindung $C_{12}H_{16}O_2N_2$ (ber. C 65,43, H 7,32, N 12,72; gef. C 65,40, H 7,43, N 12,68). Diese Verbindung besitzt eine NCH_3-Gruppe. Wir schlagen für sie die Struktur(III) eines 1-Methyl-7-oxymethyl-2-oxytryptamins vor. Wir werden in unserer ausführlichen Mitteilung weitere Beweise für diese Formulierung zu erbringen versuchen.

Auf Grund dieser Befunde und der analytischen Ergebnisse ist für Folicanthin die Strukturformel I anzunehmen. Es ist also ein Derivat des 4,5-Dihydro-3-carbolins, welches in Stellung 1 und 9 mit der übrigen Molekel weiter verknüpft ist, ein Umstand, der, genetisch gesehen, mit der von *G. Barger* und Mitarbeiter[3] für Calycanthin vorgeschlagenen Formel im Einklang steht. In unserer ausführlichen Mitteilung hoffen wir auch über die Ergebnisse der pharmakologischen Prüfung des Folicanthins berichten zu können.

[3] J. Chem. Soc. London **1939**, 510.

Herausgeber: Akademie der Wissenschaften, Wien I, Dr.-Ignaz-Seipel-Platz 2. — Verlag: Springer-Verlag, Wien I, Mölkerbastei 5. — Für den Inhalt verantwortlich: Pd. Dr. F. Galinovsky, Wien IX, Währingerstraße 38. — Druck: Manzsche Buchdruckerei, Wien IX, Lustkandlgasse 52.

Fortsetzung von der II. Umschlagseite

6. Mit der Annahme des Manuskriptes geht das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag über, und zwar bis zum 31. Dezember des Jahres, das auf das Jahr des Erscheinens folgt. Daher können nur Arbeiten aufgenommen werden, die vorher an keiner Stelle veröffentlicht wurden und die sich der Verfasser verpflichtet, auch später nirgends anders zu veröffentlichen.

7. Die Verfasser erhalten eine Fahnenkorrektur; mit dieser ist das Manuskript an den Verlag zurückzusenden. Unpünktlichkeit einzelner Autoren in der Erledigung von Korrekturen darf die regelmäßige Ausgabe der Hefte nicht stören; verspätet einlaufende Korrekturen können daher die Einreihung der Arbeit in das nächste Heft zur Folge haben. Korrekturkosten, die von nachträglichen Änderungen des Manuskripttextes herrühren und 10% der Satzkosten überschreiten, werden dem Autor in Rechnung gestellt. Revisionen werden grundsätzlich nicht geliefert.

8. Die Verfasser erhalten 75 Sonderdrucke unentgeltlich. Bis zur Gesamtzahl von 125 werden Sonderdrucke nur dann geliefert, wenn sie beim Verlag bei der Rücksendung der Fahnen bestellt wurden; die Kosten hierfür sind dort im eigenen Interesse vorher zu erfragen.

9. Zur raschen Veröffentlichung ihrer Arbeiten können die Autoren durch möglichst knappe Fassung der Texte selbst am wirkungsvollsten beitragen.

Die Herausgeber und die Schriftleitung behalten sich ausdrücklich das Recht vor, die von ihnen für nötig erachteten Kürzungen und Änderungen in den Texten vorzunehmen, sowie gegebenenfalls die Zusammenfassung mehrerer kürzerer Mitteilungen verwandten Inhalts zur Ersparung von Raum vorzuschlagen.

Herausgeber, Schriftleitung und Verlag

Fortsetzung von der II. Umschlagseite

Seite

Maschka, A. und **A. Mirna.** Kinetische Untersuchungen über den Zerfall der Äthylnitrolsäure in saurer Lösung 84

Breitenbach, J. W. und **H. Karlinger.** Der Mechanismus der Bildung der Styrol-Chloranil-Mischpolymerisate 95

Brunner, W. H. und **J. Kustatscher.** Einwirkung aromatischer Diazoniumsalze auf ungesättigte Verbindungen 100

Skrabal, A. Zur Frage der *Baur*schen Kinetik 107

Späth, E. †, R. Lorenz und **H. Kuhn.** Über das Lactucin. (1. Mitt.) 114

Dobrowsky, A. Synthetische Versuche in der Isochinolinreihe I 122

Dobrowsky, A. Synthetische Versuche in der Isochinolinreihe II 140

Gutmann, V. Zur Kenntnis des Jodbromids I. Geschmolzenes Jodbromid als ionisierendes Lösungsmittel 156

Blaha, F. Ein experimenteller Beitrag zur Tropfenkorrosion 170

Zigeuner, G. Studien auf dem Gebiete der Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukte. I. kurze Mitt.: Über die Einwirkung von 2,4-Dimethylphenol auf Harnstoff-Formaldehyd-Kondensate 175

Breitenbach, J. W. und **J. Derkosch.** Verbrennungswärmen von Peroxyden und verwandten Verbindungen sowie von Polystyrolen. Neubestimmung des Wasserwertes. (Kurze Mitt.) 177

Breitenbach, J. W. und **H. Tschamler.** Ultrarot-spektrographische Untersuchung der Styrol-Chloranil-Mischpolymerisation. (Kurze Mitt.) 179

Wagner, G. Über die Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf magnetisiertes Eisen. (Kurze Mitt.) 181

Hüttig, G. F., L. Žagar und **E. R. Honak.** Über die katalytischen Fähigkeiten von Sinterkörpern aus Eisen. (Kurze Mitt.) 183

Eiter, K. und **O. Svierak.** Folicanthin, ein neues Alkaloid aus den Blättern des Calycanthus floridus L. (Kurze Mitt.) 186

May 25

Acta Chemica Scandinavica

Herausgegeben von den chemischen Gesellschaften in Dänemark, Finnland, Norwegen und Schweden

Hauptredakteur:
Professor Karl Myrbäck, Biokemiska Institutet, Stockholm 6, Schweden

Sekretär:
Fil. lic. Håkan Winberg, R 551, Södertälje, Schweden

Redaktionsausschüsse:
Dänemark: J. A. Christiansen (Pres.), N. Bjerrum, S. K. Hagen, K. A. Jensen, A. Langseth, K. Linderstrøm-Lang, K. J. Pedersen. — Finnland: A. I. Virtanen (Pres.), K. Buch, P. Ekwall, S. Kilpi, N. J. Toivonen, E. Tommila. — Norwegen: O. Hassel (Pres.), A. Følling, M. G. Raeder, N. A. Sørensen. — Schweden: K. Myrbäck (Pres.), H. Erdtman, J. A. Hedvall, G. Hägg, L. Smith, The Svedberg, H. Theorell, A. Tiselius.

Band 1 (1947) 973 Seiten
Band 2 (1948) 961 Seiten, **Band 3** (1949) 1479 Seiten.

Bezugspreis pro Jahr $ 5.80 zuzüglich Postgebühren

Von den bisher erschienenen Bänden ist nur eine geringe Restauflage erhältlich. Bestellungen können durch jede Buchhandlung oder bei Einar Munksgaard, Nørregade 6, Kopenhagen, Dänemark, erfolgen.

S P R I N G E R - V E R L A G I N W I E N

Mikrochemie

vereinigt mit

Mikrochimica Acta

Unter Mitwirkung hervorragender in- und ausländischer Fachleute

herausgegeben von

A. A. Benedetti-Pichler, New York; **G. Blix**, Uppsala; **F. Feigl**, Rio de Janeiro; **J. Heyrovský**, Praha; **H. Lieb**, Graz; **F. Schneider**, New York; **R. Strebinger**, Wien

Schriftleitung: **M. K. Zacherl**, Wien

Soeben erschien:

Band XXXV, Viertes (Schluß-)Heft

(Abgeschlossen im Oktober 1950)

Mit 75 Textabbildungen. 160 Seiten. S 72.—, DM 16.30, $ 3.90, sfr. 16.90

Inhalt: **Feuer, I.** Improvements in the Radioactive Electronic Microbalance. — **Thornton Jr., W. M.** Verification of the Rider Indications on an Assay Balance. — **Cefola, M., W. S. Andrus, B. R. Miccioli** and **L. K. Yanowski.** A Study of the Color Reaction of Iron with "TTA". — **West, Ph. W.** and **Louis J. Conrad.** Detection of Vanadium by Means of Spot Tests. — **Dupuis, Thérèse** (neé **Duval**). Le problème de la volatilité de l'anhydride molybdique. — **Kainz, G.** Mikrobestimmung von Jod in organischen Substanzen mittels Kaliumaufschluß. — **Flaschka, H.** Zur mikrovolumetrischen Bestimmung des Eisens. II. — **Dupuis, Thérèse** (née **Duval**). Sur la précipitation et le dosage du Béryllium à l'état d'oxyde. — **Deibner, L.** Un nouveau procédé de submicrodosage iodométrique du Fer, son application aux substances minérales ou organiques et, en particulier, aux Vins, aux Moûts de Raisin et aux Jus de Fruits. — **Calzolari, C.** Amperometrische Untersuchung der Reaktion zwischen Dimethyldithiohydantoin und Kupferionen. — **Gottlieb, A.** und **F. Hecht.** Kolorimetrische Bestimmung von Chrom in Gläsern. — **Barber, H.** und **D. Ali.** Das Verhalten anorganischer Salze in Methanol. — **Feigl, F.** und **M. Steinhauser.** Tüpfelreaktionen zum Nachweis von Hydroxylamin, Hydrazin und Ascorbinsäure in alkalischer Lösung. — **Farhan, F.** Dosage des traces de magnésium dans l'aluminium par le Para-nitrobenzène-azo-α-naphtol (Magneson II). — **Farhan, F.** Dosage spectrographique du gallium dans l'aluminium. — **Kainz, G.** Zur Mikrobestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff. (Vorläufige Mitteilung.)

Zu beziehen durch jede Buchhandlung

Printed in Austria